

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 2000P14305W0	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 01/ 03366	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 03/09/2001	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/2000
Anmelder SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

wie vom Anmelder vorgeschlagen

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/03366

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M8/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 10, 30. November 1995 (1995-11-30) -& JP 07 183042 A (KANSAI ELECTRIC POWER CO INC:THE;OTHERS: 02), 21. Juli 1995 (1995-07-21) Zusammenfassung ---	1,2,7,8, 10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 183 (E-1065), 10. Mai 1991 (1991-05-10) -& JP 03 043964 A (HITACHI LTD), 25. Februar 1991 (1991-02-25) Zusammenfassung ---	1,2,10 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen	* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	* & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20. Januar 2003

24/01/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/03366

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE (UNTERLAGEN)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 036 (E-477), 3. Februar 1987 (1987-02-03) -& JP 61 203575 A (HITACHI LTD), 9. September 1986 (1986-09-09) Zusammenfassung ---	1,2,10
A	US 3 748 180 A (VARTANIAN G ET AL) 24. Juli 1973 (1973-07-24) Spalte 3, Zeile 51 - Zeile 55; Abbildung 1 ---	7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 293 (E-443), 4. Oktober 1986 (1986-10-04) -& JP 61 110967 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 29. Mai 1986 (1986-05-29) Zusammenfassung ---	7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 075 (E-306), 4. April 1985 (1985-04-04) -& JP 59 209279 A (MATSUSHITA DENKI SANGYO KK), 27. November 1984 (1984-11-27) Zusammenfassung -----	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/03366

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 07183042	A 21-07-1995	NONE		
JP 03043964	A 25-02-1991	NONE		
JP 61203575	A 09-09-1986	JP 1923276 C JP 6050644 B		25-04-1995 29-06-1994
US 3748180	A 24-07-1973	NONE		
JP 61110967	A 29-05-1986	JP 1641014 C JP 2061097 B		18-02-1992 19-12-1990
JP 59209279	A 27-11-1984	JP 1880885 C JP 5082028 B		21-10-1994 17-11-1993

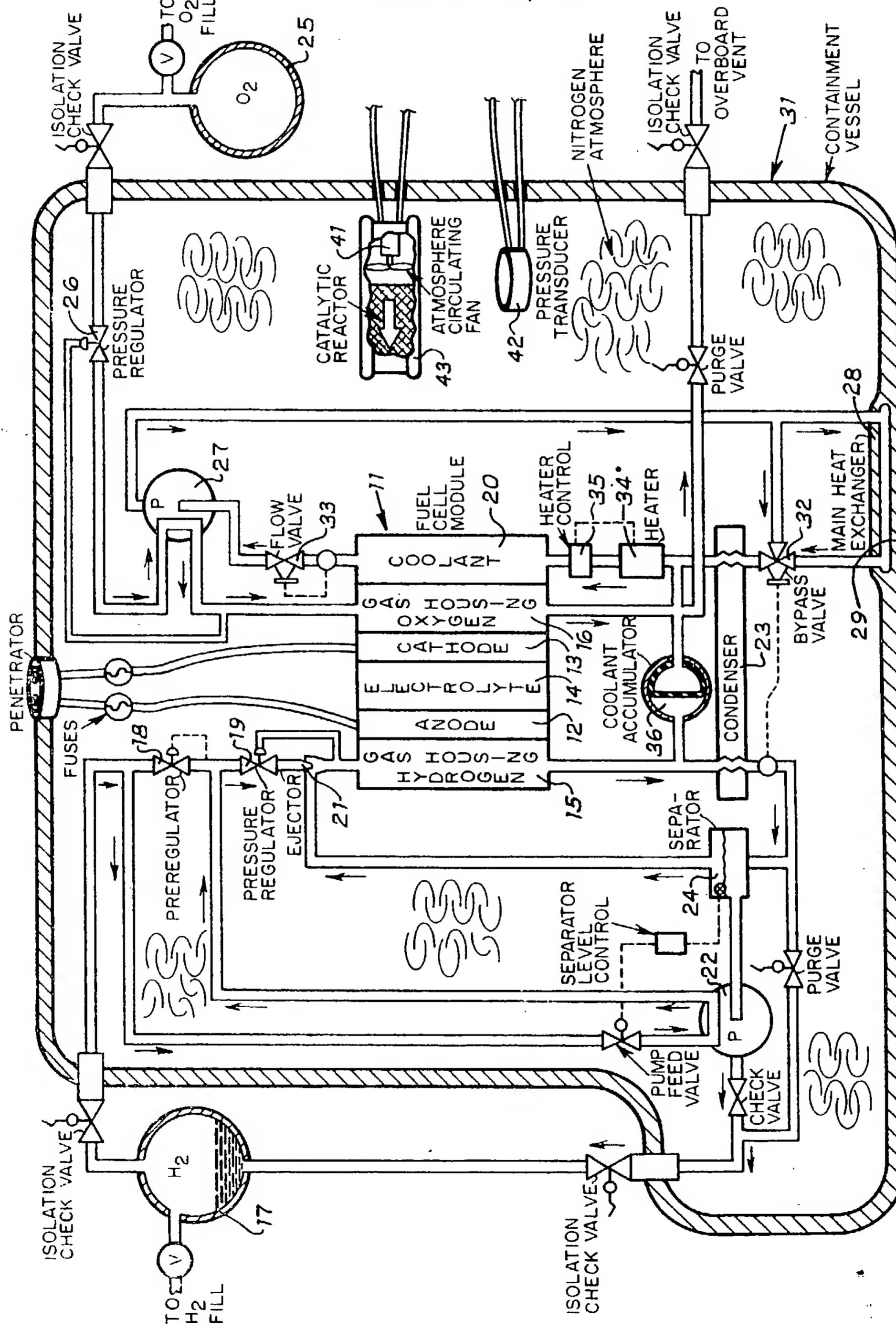
July 24, 1973

J. V. CLAUSI ET AL

3,748,180

FUEL CELL SYSTEM FOR UNDERWATER VEHICLE

Filed March 30, 1972



EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07183042
PUBLICATION DATE : 21-07-95

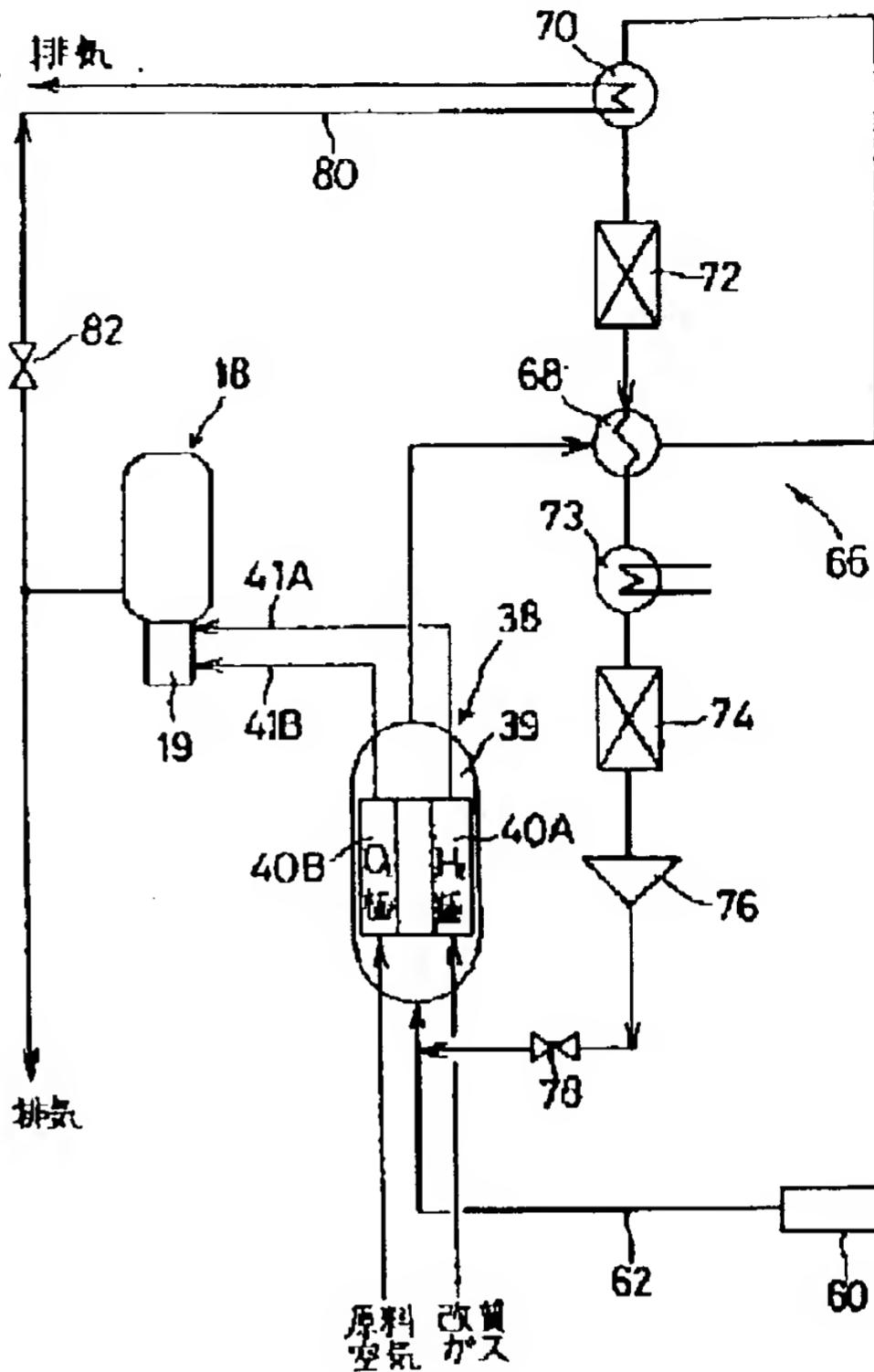
APPLICATION DATE : 22-12-93
APPLICATION NUMBER : 05324515

APPLICANT : KOBE STEEL LTD;

INVENTOR : INOUE KUNIHIRO;

INT.CL. : H01M 8/04

**TITLE : METHOD AND DEVICE FOR
RECLAIMING NITROGEN GAS FOR
SEALING FUEL CELL**



ABSTRACT : PURPOSE: To effectively supply nitrogen gas by removing impurities from impurity-containing nitrogen gas forced out of a sealed portion, and refining from the impurities and at least within a power generator part of the nitrogen gas required to operate the power generator, by circulation and reclaiming of the nitrogen gas.

CONSTITUTION: Impurities including CH₄, H₂, CO, CO₂, O₂ and H₂O leak to a sealed portion 39 from a fuel cell main body because of a concentration difference between inside and outside the main body, and nitrogen gas used for sealing is forced out of the sealed portion 39 through a storing and circulating passage 66. The gas is allowed to pass through a heat exchanger 68, is then heat exchanged by a heat exchanger 70 with the combustion gas of a reformer 18, is thereby heated to a temperature at which oxidation reactions are possible, and is introduced into a catalytic reaction device 72. In the device 72, the impurities such as CH₄, H₂ and CO undergo oxidation reactions and the gas generated is introduced through the heat exchangers 68, 73 into a nitrogen separator 74, where nitrogen is separated from the gas and refined. The gas is also returned to a passage 62 through compressors 76, 78 and used as nitrogen gas for sealing.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極及び酸素極を有する燃料電池本体と、この燃料電池本体を外部からシールするシール部とを備え、上記燃料極に燃料ガスを導入して上記酸素極に酸素含有ガスを導入し、各極からそれぞれ排燃料及び排空気を導出するとともに、上記シール部にシール用空素ガスを導入するように構成された燃料電池による発電装置において、上記シール部から不純物含有空素ガスを導出し、このガス中の不純物を除去した後に上記発電装置の空素使用箇所に供給することを特徴とする燃料電池シール用空素ガスの再生方法。

【請求項2】 請求項1記載の燃料電池シール用空素ガスの再生方法において、上記シール部から導出した不純物含有空素ガスに上記酸素極から導出した排空気を混合し、この混合ガスから空素ガスを精製分離して上記発電装置の空素使用箇所に供給することを特徴とする燃料電池シール用空素ガスの再生方法。

【請求項3】 請求項1または2記載の燃料電池シール用空素ガスの再生方法において、上記不純物を除去した空素ガスの少なくとも一部を一旦貯蔵しておき、後にこの貯蔵ガスを上記発電装置の空素使用箇所に供給することを特徴とする燃料電池シール用空素ガスの再生方法。

【請求項4】 燃料極及び酸素極を有する燃料電池本体と、この燃料電池本体を外部からシールするシール部とを備え、上記燃料極に燃料ガスを導入して上記酸素極に酸素含有ガスを導入し、各極からそれぞれ排燃料及び排空気を導出するとともに、上記シール部にシール用空素ガスを導入するように構成された燃料電池による発電装置において、上記シール部から不純物含有空素ガスを導出して上記発電装置の空素使用箇所に供給するための空素循環通路と、この空素循環通路中に設けられ、この空素循環通路を循環する空素ガス中の不純物を除去する不純物除去手段とを備えたことを特徴とする燃料電池シール用空素ガスの再生装置。

【請求項5】 請求項4記載の燃料電池シール用空素ガスの再生装置において、上記シール部から導出した不純物含有空素ガスに上記酸素極から導出された富空素ガスを混合させるための富空素ガス導入通路と、上記空素循環通路中に設けられ、混合ガスから空素ガスを精製分離する空素分離装置と、この空素分離装置で精製された空素ガスの少なくとも一部を貯蔵する空素ガスタンクとを備えたことを特徴とする燃料電池シール用空素ガスの再生装置。

【請求項6】 請求項4または5記載の燃料電池シール用空素ガスの再生装置において、上記不純物除去手段として上記循環ガス中に含まれる不純物を酸化反応させる触媒燃焼装置を備えるとともに、原燃料ガスを加熱することにより改質ガスを生成する改質器と、上記空素循環通路において上記触媒燃焼装置の上流側に設けられ、上記改質器から排出される燃焼ガスと循環ガスとを熱交換

2

させることによりこの循環ガスを上記酸化反応が可能な温度まで加熱する熱交換手段とを備えたことを特徴とする燃料電池シール用空素ガスの再生装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池による発電装置において、空素ガスを循環させて燃料電池本体のシールや装置内部のバージ等に利用するための方法及び装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 図4は、従来の燃料電池による発電装置の一例を示したものである。この装置におけるガスの流れは、主として燃料ガス系統と、空気系統とに分けられる。

【0003】 A) 燃料ガス系統

まず、原燃料ガス（天然ガス）は、圧送機10から熱交換器12、脱硫反応器14、及び熱交換器16を順に通って改質器18に導入され、この改質器18に設けられたバーナによる加熱で改質ガスに変化する。この改質ガスは、上記熱交換器16、熱交換器20、高温CO変成器22、上記熱交換器12、熱交換器24、低温CO変成器26、熱交換器28、排熱回収熱交換器30を順に通って燃料ガス気水分離器32に導入される。この気水分離器32で分離された水分は水処理装置34へ導入され、ガス分の一部は循環用プロア36によって天然ガス側に戻される。残りのガスは上記熱交換器28を通じて各燃料電池38の燃料極40Aに供給され、この燃料電池38内で反応することにより電力を発生させる。反応後のガスは燃料極40Aから電池排燃料として導出され、通路41Aを通じて図5に示すような改質器18のバーナ19に供給される。

【0004】 B) 空気系統

この系統では、原料空気が圧縮機52、冷却器54、及び圧縮機56を順に通って各燃料電池38の空気極40Bに供給され、この空気内の酸素が上記燃料の燃焼に消費されて残りのガスは空素ガスに富んだ電池排空気（アノード排ガス）となる。この電池排空気は、通路41B、及び熱交換器20、42を通じて上記図5の改質器バーナ19へ送られる。

【0005】 なお、改質器18で発生した燃焼ガスは、上記熱交換器42、タービン44、熱交換器46、及び冷却器48を順に通って排ガス気水分離器50に送られ、分離された水分は上記水処理装置34へ送られる一方、ガス分は排気筒52を通じて系外へ排出される。

【0006】 ところで、このような発電装置では、燃料電池本体内外のシールや装置内の昇圧、バージ等を行うために空素ガスが使用される。例えば、燃料電池38においては、両極40A、40Bを含む燃料電池本体を外部からシールするために、この燃料電池本体の周囲に図5に示すようなシール部39が設けられ、このシール部

39にシール用窒素ガスが供給されるとともに、この窒素ガスと燃料電池本体からリークした不純物 (CH₄, H₂, CO, CO₂, O₂, H₂O等)との混合ガスが上記シール部39から排気されるようになっている。

【0007】図6(a) (b) (c)は、上記のような窒素ガスの使用期間及び使用量をグラフにしたものである。同図(a)に示すように、通常運転時には、燃料電池本体を外部からシールするために上記シール部39に窒素ガスが少量ずつコンスタントに供給される。また、装置起動時には、同図(b)に示すように、改質系を昇圧させるのに窒素ガスが使用された後、昇温時間において燃料電池の昇圧に再び窒素ガスが使用される。さらに、装置停止時には、同図(c)に示すように、降温時間が経過した後に燃料電池電極のバージ用及び改質系のバージ用としてそれぞれ窒素ガスが使用される。

【0008】そこで従来は、このような窒素ガスを発電装置に供給すべく、図4に示すような液体窒素タンクローリー車58及び図4, 6に示すような窒素貯蔵装置60を設置し、この窒素貯蔵装置60から通路62や通路63を通じて上記シール部39をはじめとする窒素使用個所に窒素ガスを分配することが行われている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来は、比較的高価な窒素ガスを全て装置外部から多量に装置内に供給し、しかも、一旦供給された窒素ガスを使用後そのまま系外へ排出しているため、窒素ガスの消費量は膨大なものとなっており、これが発電コスト削減の大きな妨げとなっている。

【0010】本発明は、このような事情に鑑み、燃料電池による発電装置において、装置外部から供給が必要な窒素ガスの量を削減することができる方法及び装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための手段として、本発明は、燃料極及び酸素極を有する燃料電池本体と、この燃料電池本体を外部からシールするシール部とを備え、上記燃料極に燃料ガスを導入して上記酸素極に酸素含有ガスを導入し、各極からそれぞれ排燃料及び排空気を導出するとともに、上記シール部にシール用窒素ガスを導入するように構成された燃料電池による発電装置において、上記シール部から不純物含有窒素ガスを導出し、このガス中の不純物を除去した後に上記発電装置の窒素使用個所に供給するものである(請求項1)。

【0012】この方法では、上記シール部から導出した不純物含有窒素ガスに上記酸素極から導出した排空気を混合し、この混合ガスから窒素ガスを精製分離して上記発電装置の窒素使用個所に供給したり(請求項2)、上記不純物を除去した窒素ガスの少なくとも一部を一旦貯蔵しておき、後にこの貯蔵ガスを上記発電個所の窒素使

用個所に供給したりする(請求項3)ことが、より好ましい。

【0013】また本発明は、上記方法を実施するための装置として、上記シール部から不純物含有窒素ガスを導出して上記発電装置の窒素使用個所に供給するための窒素循環通路と、この窒素循環通路中に設けられ、この窒素循環通路を循環する窒素ガス中の不純物を除去する不純物除去手段とを備えたものである(請求項4)。

【0014】この装置では、上記シール部から導出した不純物含有窒素ガスに上記酸素極から導出された富窒素ガスを混合させるための富窒素ガス導入通路と、上記窒素循環通路中に設けられ、混合ガスから窒素ガスを精製分離する窒素分離装置と、この窒素分離装置で精製された窒素ガスの少なくとも一部を貯蔵する窒素ガスタンクとを備えることが、より好ましい(請求項5)。

【0015】また、上記不純物除去手段として上記循環ガス中に含まれる不純物を酸化反応させる触媒燃焼装置を備え、原燃料ガスを加熱することにより改質ガスを生成する改質器とを備える場合、上記窒素循環通路において上記触媒燃焼装置の上流側に設けられ、上記改質器から排出される燃焼ガスと循環ガスとを熱交換させることによりこの循環ガスを上記酸化反応が可能な温度まで加熱する熱交換手段とを備えることにより、後述のようなより優れた効果が得られる(請求項6)。

【0016】
【作用】請求項1, 4記載の方法及び装置によれば、燃料電池シール部より導出された不純物含有窒素ガスから不純物を除去し、これを窒素ガスの使用個所へ供給するようしているので、発電装置の運転に必要な窒素ガスの少なくとも一部は発電装置内で精製されることになる。すなわち、発電装置内で窒素ガスが循環され、再利用されることとなり、その分、外部からの供給を要する窒素ガス量が削減される。

【0017】さらに、請求項2, 5記載の方法及び装置では、上記シール部から導出した不純物含有窒素ガスに酸素極から導出した富窒素ガスを混ぜ、この混合ガスから窒素ガスを分離精製するようしているので、再利用される窒素ガス量をさらに増やすことができる。

【0018】また、請求項3, 5記載の方法及び装置では、循環窒素ガスのうちの余剰分を一旦貯蔵しておき、その後適当な時期に使用することにより、循環窒素ガスをより有効に活用することができる。

【0019】ここで、上記不純物の除去手段として不純物を酸化反応させる触媒燃焼装置を用いる場合には、上記循環ガスを上記酸化反応が可能な温度まで予め加熱しておく必要があるが、請求項6記載の装置では、改質器から排出された燃焼ガスと上記循環ガスとを熱交換させることにより循環ガスを昇温させているので、特別な加熱手段を付設することなく、また外部からほとんどエネルギーを供給することなく不純物除去を行うことができ

る。

【0020】

【実施例】本発明の第1実施例を図1～図2に基づいて説明する。なお、この実施例において発電装置全体の構成は前記図4及び図5に示したものと同等であり、ここではその説明を省略する。

【0021】この実施例に示す装置では、図1に示すような燃料電池シール部39が設けられ、このシール部39は、両極40A、40Bを含む燃料電池本体と、燃料電池38外部とをシールするように構成されており、具体的には、このシール部39内に窒素ガスが供給されることにより上記シールが行われるようになっている。そして、この装置の特徴として、上記シール部39から導出したガスを再びシール部39入口に循環させるための窒素循環通路66が設けられている。この窒素循環通路66の途中には、その上流側から順に、熱交換器68、熱交換器(熱交換手段)70、触媒燃焼装置72、上記熱交換器68、熱交換器73、窒素分離装置74、圧縮機76、及び弁78が設けられている。

【0022】上記熱交換器70は、上記シール部38から熱交換器68を通じて導出されてきた循環ガスと、上記改質器18から通路80及び弁82を通じて導出されてきた高温(この実施例では600℃以上)の燃焼ガスとを熱交換させることにより、上記循環ガスを500℃以上まで加熱し、触媒燃焼装置72に導入するものである。

【0023】触媒燃焼装置72は、触媒燃焼反応器からなり、その内部には、例えばロジウムアルミナ触媒等、CH₄、H₂、COといった不純物の酸化反応を促す触媒が充填されており、これらの不純物がこの触媒燃焼反応器内でH₂Oとなり、もしくはCO₂とH₂Oとに分解されるようになっている。

【0024】窒素分離装置74は、上記触媒反応装置72で不純物が除去された循環窒素ガスをさらに精製するものであり、この実施例では図2に示すような構成となっている。

【0025】すなわち、この窒素分離装置74は窒素PSA装置で構成されており、窒素圧縮機104、活性炭塔106、2塔の吸着塔108、吸着塔上流側の切換弁110、吸着塔下流側の切換弁112、及び窒素ガス槽114を備え、各吸着塔108には、例えばカーボンモレキュラーシーブ等、酸素を優先的に吸着する吸着剤が充填されている。

【0026】この装置において、吸着工程では、上記富窒素ガス移送通路74から導入された富窒素ガスが窒素圧縮機104及び活性炭塔106を通じて吸着塔108に導入されて酸素が吸着剤に吸着され、窒素ガスは窒素ガス槽114内に貯蔵される。そして、この窒素ガス槽114内の窒素ガスが圧縮機76へ適宜導出されるようになっている。

【0027】次に、この実施例装置の作用を説明する。

【0028】装置始動当初、シール用窒素ガスは窒素貯蔵装置60から通路62を通じて燃料電池38のシール部39内に供給される。この燃料電池においては、その本体内外の濃度差に起因して、CH₄、H₂、CO、CO₂、O₂、H₂Oといった不純物が燃料電池本体からシール部39へリークし、上記シール用窒素ガス内に混入する。そして、この不純物含有窒素ガスが貯蔵循環通路66を通じてシール部39外へ導出される。

【0029】このガスは、熱交換器68を通った後、熱交換器70で改質器18の燃焼ガスと熱交換することにより酸化反応可能な温度(500℃以上)に加熱され、この高温状態で触媒反応装置72に導入される。この触媒反応装置72において、CH₄、H₂、COといった不純物が酸化反応してそのガスが熱交換器68、73を通じて窒素分離装置74に導入されることにより、このガスからさらに窒素ガスが分離精製される。このガスは、圧縮機76及び弁78を通じて通路62に戻され、シール用窒素ガスとして再利用に供される。

【0030】以上のように、この装置では、上記シール部39から導出した不純物含有ガスから不純物を除去しながらこのガスを循環させ、シール用ガスとして再利用するようしているので、外部から(図1では窒素貯蔵装置60から)供給しなければならない窒素ガス必要量を大幅に削減することができる。従って、必要な窒素ガスを極めて安価に得ることができ、発電コストを大幅に削減することができる。

【0031】しかも、この装置では、触媒燃焼装置72において不純物の酸化反応により不純物を除去する際、改質器18の排熱を利用して循環ガスを酸化反応可能温度まで昇温させようとしているので、特別な加熱手段を要することなく、また外部からほとんどエネルギー供給を行うことなく不純物の除去を行うことができる。

【0032】なお、この装置では上記触媒燃焼装置72に加えて窒素分離装置74を設置しているが、不純物が全て触媒燃焼装置72で処理できるものである場合には、窒素分離装置74は省略することも可能である。

【0033】次に、第2実施例を図3に基づいて説明する。この実施例では、酸素槽40Bから通路41Bを通じて排出される燃焼ガス(すなわち既に酸素が消費された富窒素ガス)の一部を上記窒素循環通路66へ導く富窒素ガス通路41Cが設けられており、この富窒素ガス通路41Cの途中に弁84が設けられている。さらに、窒素循環通路66においては、上記圧縮機76で圧縮された精製窒素ガスの一部を貯蔵するための窒素ガスタンク88が設けられ、その上流側及び下流側に弁86、90が設けられており、この窒素ガスタンク88内の窒素ガスが上記弁90を通じて上記シール部38以外の窒素使用箇所、例えば昇圧対象箇所やバージ対象箇所等に適宜供給されるようになっている。

【0034】このような装置によれば、シール部39か

ら排出されるガスに加えて酸素極40Bから排出される富窒素ガスも循環させることにより、さらに多くの窒素ガスを再利用することができる。また、余剰の窒素ガスは一旦窒素ガスタンク88内に収容しておき、必要な時期に適宜払い出すことにより、窒素ガスをより効率よく活用することができ、運転コストをさらに削減することができる。

【0035】なお、本発明は以上の実施例に限定されるものでなく、例として次のような態様をとることも可能である。

【0036】(1) 上記各実施例において熱交換器70で循環ガスを加熱する温度は、含有不純物を酸化反応させることができ可能な温度以上に設定すればよく、その温度は含有不純物の種類に応じて適宜設定すればよい。また、このような温度まで加熱するのに改質器18の排熱だけでは不十分な場合には、補助的に外部から熱供給を行うようにすればよい。

【0037】(2) 上記実施例では、窒素分離装置74として窒素を優先的に吸着する装置を用いているが、残された不純物がほとんど酸素のみである場合には、この窒素分離装置74として酸素を優先的に吸着する装置（例えば吸着剤としてモレキュラーシーブを備えた装置）を用いることも可能である。この場合、窒素分離装置74で酸素を吸着除去した残りのガスを圧縮機76に導出するようにすればよい。

【0038】(3) 本発明において、窒素分離装置74を用いる場合には、上記吸着装置の他、高分子膜をはじめとする分離膜装置等を適用することも可能である。この分離膜装置には、窒素及び酸素のいずれか一方（一般には酸素）のみを透過するものを用いるようにすればよい。

【0039】

【発明の効果】以上のように本発明は、燃料電池シール部より導出された不純物含有窒素ガスから不純物を除去し、これを窒素ガスの使用箇所へ供給するようにしているので、このような窒素ガスの循環、再利用により、発電装置の運転に必要な窒素ガスの少なくとも一部は発電装置内で精製することができる。従って、従来のように必要な窒素ガスを全て外部から供給し、使用済みのガスをそのまま排気する場合に比べ、外部からの供給を要する窒素ガス量を削減でき、これによって発電コストを下げることができる。

【0040】さらに、請求項2、5記載の方法及び装置

では、上記シール部から導出した不純物含有窒素ガスに酸素極から導出した富窒素ガスを混ぜ、この混合ガスから窒素ガスを分離精製するようしているので、再利用される窒素ガス量をさらに増やすことができる効果がある。

【0041】また、請求項3、5記載の方法及び装置では、循環窒素ガスのうちの余剰分を一旦貯蔵しておき、その後適当な時期に使用することにより、循環窒素ガスをより有効に活用することができる効果がある。

10 【0042】ここで、上記不純物の除去手段として不純物を酸化反応させる触媒燃焼装置を用いる場合、請求項6記載の装置では、改質器から排出された燃焼ガスと上記循環ガスとを熱交換させることにより循環ガスを上記酸化反応可能な温度まで加熱するようしているので、特別な加熱手段を付設することなく、また外部からほとんどエネルギーを供給することなく、上記不純物の除去を行うことができ、さらにコストを低減させることができる効果がある。

【図面の簡単な説明】
20 【図1】本発明の第1実施例における発電装置の要部を示すフローシートである。

【図2】上記発電装置における窒素分離装置を示すフローシートである。

【図3】本発明の第2実施例における発電装置の要部を示すフローシートである。

【図4】従来の発電装置の一例を示すフローシートである。

【図5】上記発電装置の要部を示すフローシートである。

30 【図6】(a) (b) (c) は上記発電装置における窒素ガスの消費期間及び消費量を示すグラフである。

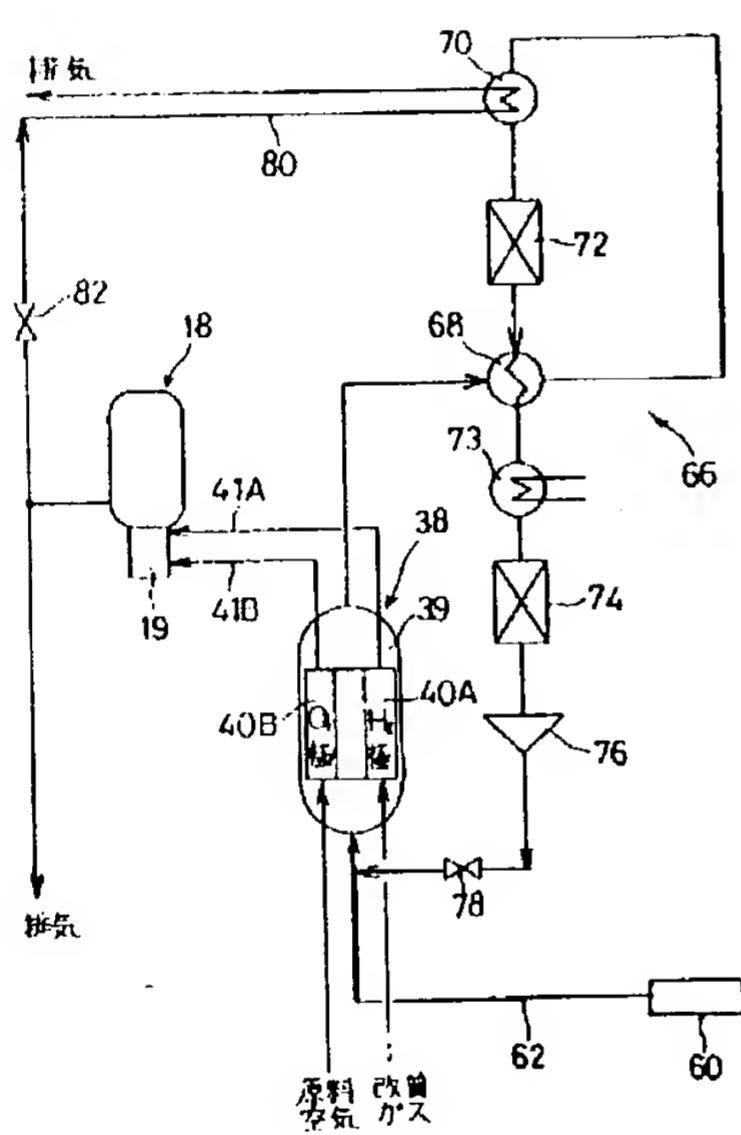
【符号の説明】

- 18 改質器
- 38 燃料電池
- 39 シール部
- 40A 燃料極
- 40B 酸素極
- 41C 富窒素ガス導入通路
- 66 窒素循環通路
- 68 空気供給通路
- 70 熱交換器（熱交換手段）
- 74 窒素分離装置
- 88 窒素ガスタンク

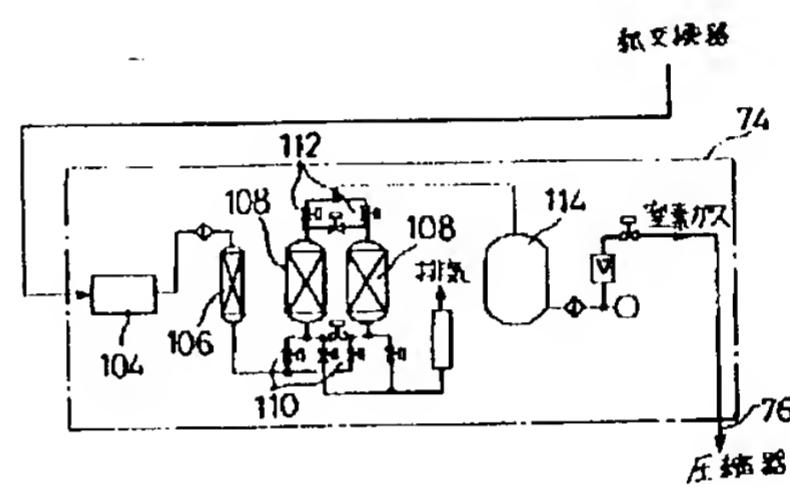
(6)

特開平7-183042

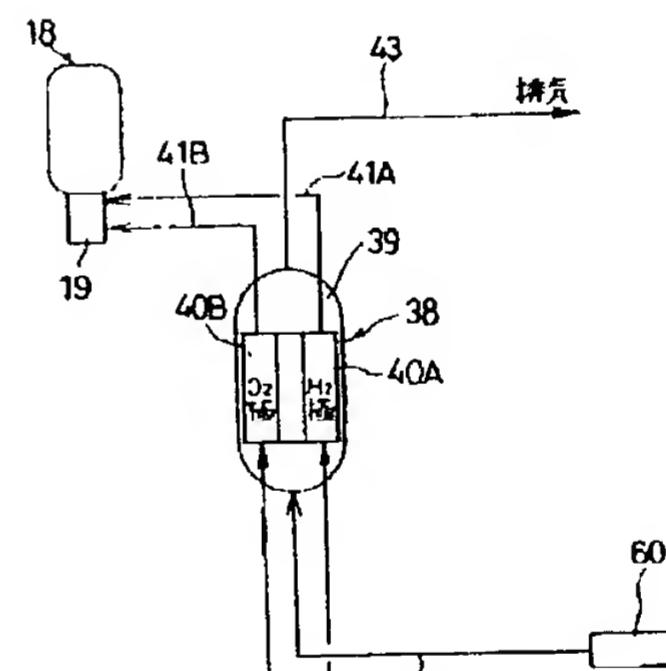
【図1】



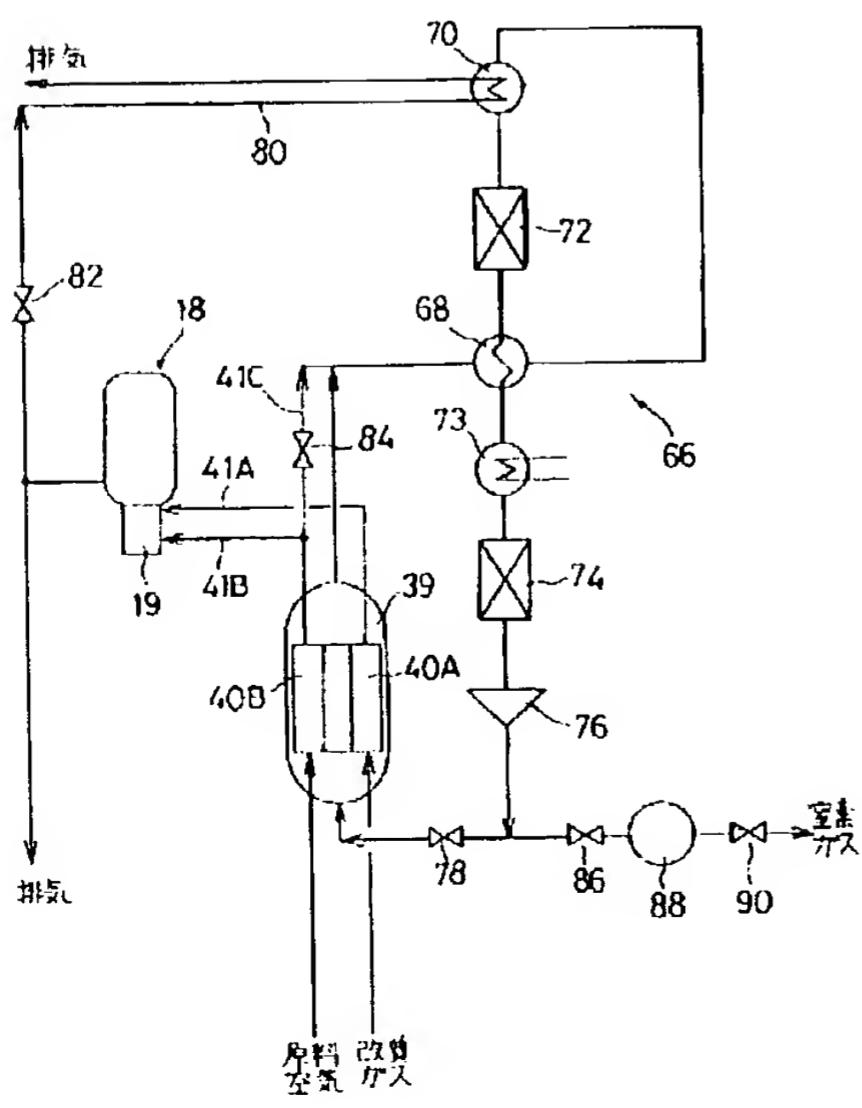
【図2】



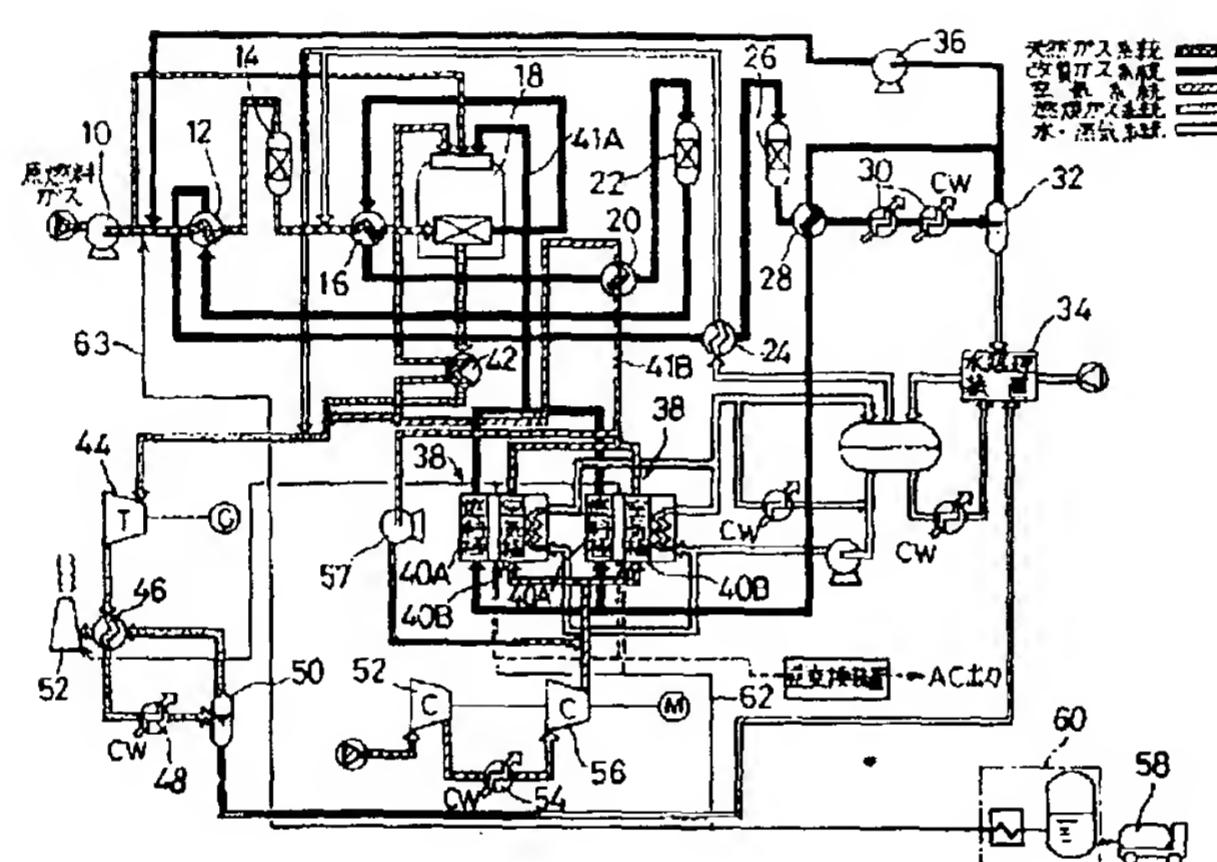
【図5】



【図3】



【図4】

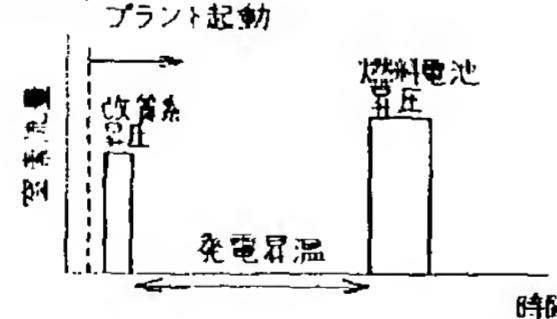


【図6】

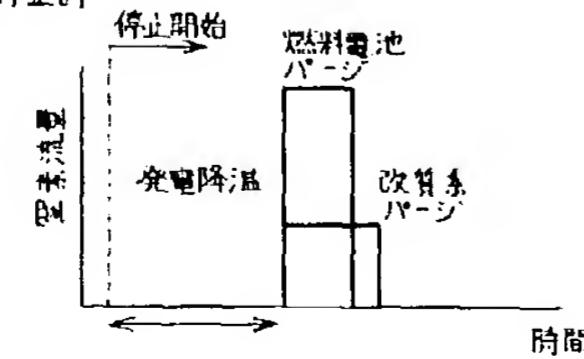
(a) 通常運転時



(b) 起動時 プラント起動



(c) 停止時



フロントページの続き

(72)発明者 新海 洋
川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機
株式会社内

(72)発明者 宮川 裕
神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号 株式
会社神戸製鋼所神戸本社内

(72)発明者 上山 剛由
神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号 株式
会社神戸製鋼所神戸本社内

(72)発明者 井上 邦博
神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号 株式
会社神戸製鋼所神戸本社内

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03043964

PUBLICATION DATE : 25-02-91

APPLICATION DATE : 11-07-89

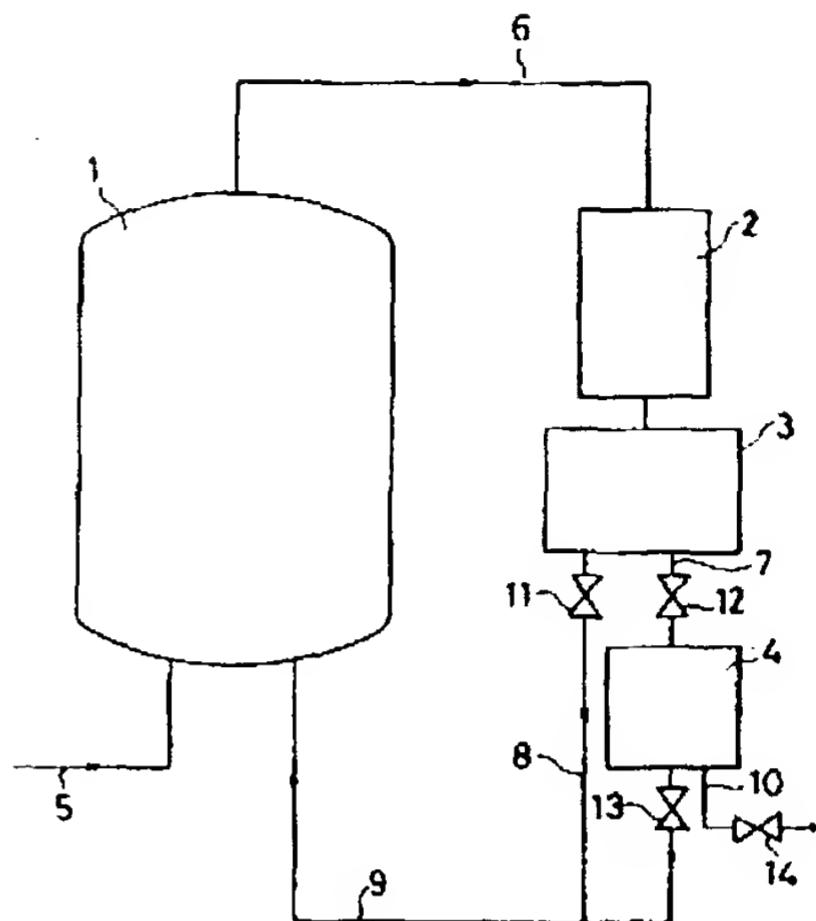
APPLICATION NUMBER : 01177069

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : TAKASHIMA TADASHI;

INT.CL. : H01M 8/04

TITLE : UTILIZATION OF FUEL CELL VESSEL
PURGE GAS AND ITS EQUIPMENT



ABSTRACT : PURPOSE: To reduce the amount of purge gas used by purging a fuel cell accommodation vessel with gas, by purifying exhausted purge gas, and recycling purified gas into the accommodation vessel.

CONSTITUTION: An exhausted purge gas from a fuel cell accommodation vessel 1 is introduced into a cooler 2 through a purge gas outlet passage 6, and cooled purge gas is supplied to a purifier 3 to remove impurities, then purified gas is introduced into an absorbing tower 4 through a purified gas outlet passage 7. In the absorbing tower 4, hydrogen in the gas is absorbed and the gas from the absorbing tower 4 is supplied again to the fuel cell accommodation vessel 1 through a regenerated purge gas inlet passage 9. In the normal operation of the fuel cell, valves 12, 13 are opened and valves 11, 14 are closed. Almost all purge gas is recycled and the amount of fuel cell accommodation vessel purge gas used can be reduced.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-43964

⑫ Int. Cl.⁵
H 01 M 8/04

識別記号 庁内整理番号
J 9062-5H
Z 9062-5H

⑬ 公開 平成3年(1991)2月25日

審査請求 有 請求項の数 7 (全4頁)

⑭ 発明の名称 燃料電池収納容器バージガス利用方法及び装置

⑮ 特 願 平1-177069

⑯ 出 願 平1(1989)7月11日

⑰ 発明者 茂木 孝之 挨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

⑰ 発明者 大塚 鑑象 挨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

⑰ 発明者 加原 俊樹 挨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

⑰ 発明者 高橋 務 挨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

⑰ 出願人 株式会社日立製作所

⑰ 代理人 弁理士 平木 祐輔 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

燃料電池収納容器バージガス利用方法及び装置

2. 特許請求の範囲

1. 燃料電池本体と収納容器内をガスでバージする工程と、バージ後に排出された前記ガスを精製する工程と、精製後の前記ガスを前記収納容器内へ再循環させる工程と、を含む燃料電池収納容器バージガス利用方法。

2. バージ後に排出されたガスを精製工程前に冷却する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の燃料電池収納容器バージガス利用方法。

3. 精製工程を経たガス中の水素を水素吸収合金に吸収させた後、前記吸収された水素を取り出す工程を含むことを特徴とする請求項1又は請求項2記載の燃料電池収納容器バージガス利用方法。

4. 燃料電池本体の収納容器と、この収納容器より排出されるバージガスの精製手段と、精製後のバージガスを前記収納容器へ返送する手段と、

を備えた燃料電池収納容器バージガス利用装置。

5. 精製手段より上流側にバージガスの冷却手段が配設されていることを特徴とする請求項4記載の燃料電池収納容器バージガス利用装置。

6. 水素吸収合金よりなる吸収塔がバージガス流路に配設されていることを特徴とする請求項4又は請求項5記載の燃料電池収納容器バージガス利用装置。

7. 吸収塔が精製手段より後流側に配設されていると共に、前記吸収塔をバイパスするバイパスラインが並び流路切り替え可能に設けられ、前記吸収塔に加熱手段及び水素ガス取出ラインが設けられていることを特徴とする請求項6記載の燃料電池収納容器バージガス利用装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、燃料電池収納容器のバージガス利用方法及び装置に関するものである。

(従来の技術)

燃料電池の運転温度は高温である。又高圧下で

運転される為、燃料電池構成部材の酸化防止や燃料電池本体と収納容器間の差圧発生防止、安全面の点から収納容器内を不活性ガスでバージし、バージ後の排出ガスは大気中へ放出している。

(発明が解決しようとする課題)

前記従来技術ではバージ後の排出ガスを全て大気中へ放出するため、使用量が多く不経済である。将来、燃料電池の大型化に伴いバージガスの使用量の増大が考えられるので対策が必要となってくる。

本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解決するためになされたものであり、バージガスの使用量を低減する方法及び装置を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するため、本発明は、燃料電池本体の収納容器内をガスでバージする工程と、バージ後に排出された前記ガスを精製する工程と、精製後の前記ガスを前記収納容器内へ再循環させる工程と、を含む燃料電池収納容器バージガス利用方法である。

3

(作用)

本発明に係る利用方法においては、バージ後の排出ガスのほとんどが再循環される。又吸収塔の水素吸蔵合金に吸蔵された水素は別系統に導くことによって再利用が可能となる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を第1図に基づいて説明する。燃料電池収納容器1からのバージガス出口流路6に冷却器2、透過膜及び吸収剤からなる精製器3、及び水素吸蔵合金からなる吸収塔4、弁11～14が設けられている。5はバージガス入口流路を示す。

燃料電池収納容器1をバージ後の排出ガスは、バージガス出口流路6を通り冷却器2へ導かれ冷却された後、精製器3へ入り、そこで不純物を除去された後、精製ガス出口流路7を通り吸収塔4へ入る。吸収塔4においてガス中の水素が吸蔵される。吸収塔4を出たガスは再生バージガス入口流路9を通り再び燃料電池収納容器1へ供給される。通常運転時は弁12及び弁13は開で、弁11及び

上記、本発明の燃料電池収納容器バージガス利用方法の好ましい態様としては、バージ後に排出されたガスを精製工程前に冷却する工程を含むのがよく、また、精製工程を経たガス中の水素を水素吸蔵合金に吸収させた後、前記吸収された水素を取り出す工程を含むのがよい。

また、本発明は、燃料電池本体の収納容器と、この収納容器より排出されるバージガスの精製手段と、精製後のバージガスを前記収納容器へ返送する手段と、を備えた燃料電池収納容器バージガス利用装置である。

前記利用装置における好ましい態様としては、精製手段より上流側にバージガスの冷却手段が配設されているのがよく、また、水素吸蔵合金よりなる吸収塔がバージガス流路に配設されているのがよい。さらに、吸収塔は精製手段より後流側に配設されていると共に、前記吸収塔をバイパスするバイパスラインが介して流路切り替え可能に設けられ、前記吸収塔に加熱手段及び水素ガス取出ラインが設けられているのがよい。

4

弁14は閉じている。

吸収塔4に吸蔵された水素を取出す場合は、弁11及び弁14を開いた後、弁12及び弁13を閉じ、吸収塔4の温度を加熱手段(図示せず)によって上昇させ、水素の取出ライン10を通して別系統へ水素を放出させ再利用する。この間精製器3を出たガスは、バイパスとなる精製ガス出口流路8を通り、再生バージガス入口流路9を経て燃料電池収納容器1へ供給される。

尚、上記実施例においては、冷却器2及び吸収塔4を設けた例について説明したが、バージガスの温度によっては、冷却器2は省いてもよく、また、吸収塔も水素ガス濃度が低いときは省略してもよい。

(発明の効果)

本発明に係る方法によれば燃料電池収納容器バージガスの使用量を大幅に低減できる。

本発明に係る装置によれば、上記方法を容易に実現できる。冷却手段を設けたり、水素吸蔵合金よりなる吸収塔を設けることによって、一層、再

5

6

循環するバージガスの精製度を向上できる。更に水素吸収合金から水素を放出させて再利用することにより、その面からも無駄を低減できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の構成図である。

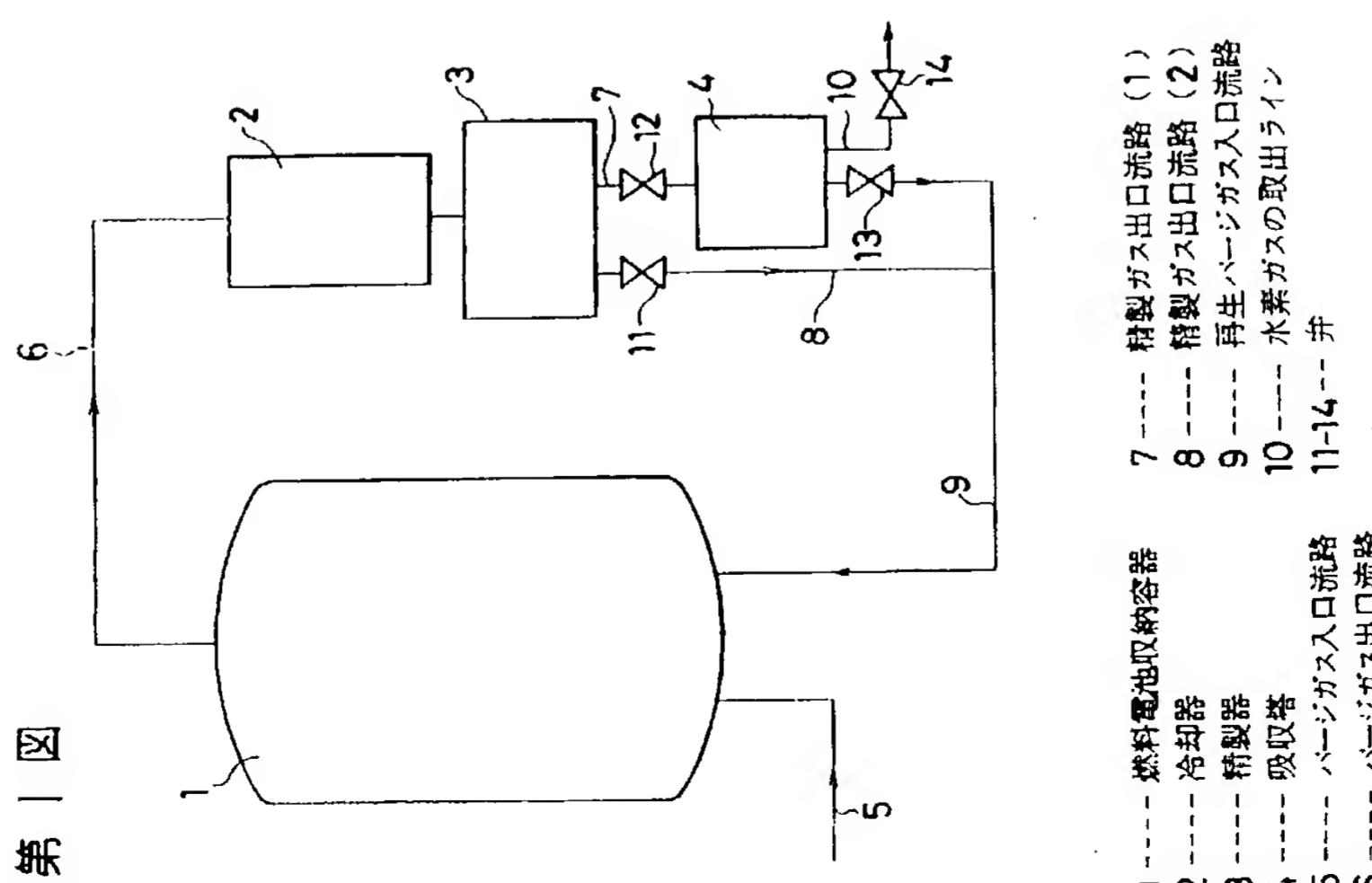
1…燃料電池収納容器、2…冷却器、3…精製器、4…吸収塔、5…バージガス入口流路、6…バージガス出口流路、7…精製ガス出口流路(1)、8…精製ガス出口流路(2)、9…再生バージガス入口流路、10…水素ガスの取出ライン、11～14…弁。

出願人 株式会社日立製作所

代理人 弁理士 平木祐輔

同 弁理士 石井貞次

7



特開平 3-43964(4)

第1頁の続き

②発明者 高島 正 滋賀県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61203575
PUBLICATION DATE : 09-09-86

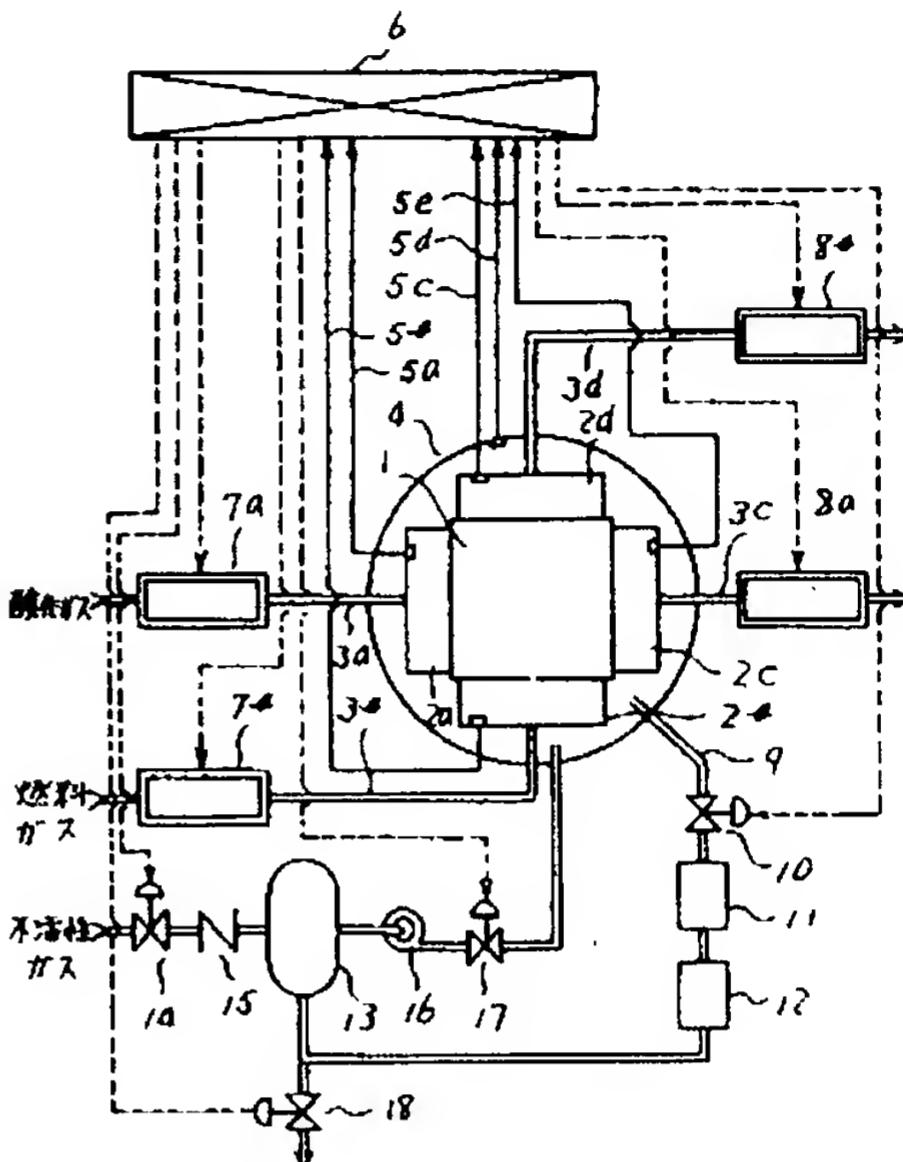
APPLICATION DATE : 06-03-85
APPLICATION NUMBER : 60042659

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : ISHII KENZO;

INT.CL. : H01M 8/04

TITLE : FUEL CELL POWER GENERATION DEVICE



ABSTRACT : PURPOSE: To reduce the consumption of an inactive gas and achieve economical operation of a fuel cell generation system by installing a mechanism for removing the fuel gas or the oxygen gas contaminating the inactive gas in the circulation path for the inactive gas.

CONSTITUTION: An inactive gas in a cell installation tank 4 is circulated through a piping 9, a valve 10, an oxygen remover 11 and a fuel gas remover 12 before being either returned to a reservoir tank 13 or discharged into a safe place through a valve 18. The oxygen remover 11 and the fuel gas remover 12 remove the oxygen and fuel gas which contaminate the inactive gas after leaking through the sealing areas between a battery 1 and manifolds 2a-2d. Therefore, the inactive gas can be safely reused.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑯日本国特許庁 (JP)

⑮特許出願公開

⑯公開特許公報 (A)

昭61-203575

⑯Int.CI.
H 01 M 8/04

識別記号

厅内整理番号
J-7623-5H

⑯公開 昭和61年(1986)9月9日

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑯発明の名称 燃料電池発電装置

⑯特 願 昭60-42659

⑯出 願 昭60(1985)3月6日

⑯発明者 和田 松延 日立市国分町1丁目1番1号 株式会社日立製作所国分工場内

⑯発明者 石井 謙蔵 日立市国分町1丁目1番1号 株式会社日立製作所国分工場内

⑯出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑯代理人 弁理士 小川 勝男 外2名

明細書

発明の名称 燃料電池発電装置

特許請求の範囲

1. 燃料ガスと酸化ガスの反応により電気エネルギーを得る燃料電池本体と、この燃料電池本体を収納する電池収納タンクと、この電池収納タンク内に満たした不活性ガスを管理する不活性ガス管理手段とを備えた燃料電池発電装置において、前記不活性ガス管理手段は、前記電池収納タンク内の不活性ガスを循環する循環通路と、この循環通路の途中に配置されて不活性ガスに混入した燃料ガスおよび/または酸化ガスを除去する混入ガス除去手段とを備えたことを特徴とする燃料電池発電装置。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記不活性ガス管理手段は、更に、混入ガス除去手段の下流に設けられた混入ガス濃度検出手段と、この混入ガス濃度検出手段の検出信号に応じて活性ガスを外部に排出する排出手段と、電池収納タンクに新しい不活性ガスを補給する不活性ガス補給手段と

を備えたことを特徴とする燃料電池発電装置。

3. 特許請求の範囲第1項または第2項において、前記混入ガス除去手段は、不活性ガス流路に充填された鉄、マグネシウム等に代表される酸化物を備えたことを特徴とする燃料電池発電装置。

4. 特許請求の範囲第1項または第2項において、前記混入ガス除去手段は、活性炭系吸着剤および/またはマグネシウム、チタン、希土類を主成分として鉄、コバルト、クロム等を添加した水素化物を備えたことを特徴とする燃料電池発電装置。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は燃料電池発電装置に係り、特に電池収納タンクに備たす不活性ガスの管理に関する。

〔発明の背景〕

燃料電池の電池本体とマニホールド間はシール材でガスシールされているが、一般ガス配管に用いられる金属シールやOリングシール等に比較してシール効果が低く、シール部より酸化ガスや燃料ガスが若干漏洩する。特に燃料ガスは可燃性ガ

特開昭61-203575 (2)

スであるために、これが電池外に漏洩して引火すると、火災や爆発の可能性がある。このために、電池本体とマニホールドを電池収納タンクに入れ、且つ電池収納タンクを不活性ガスで満たして酸化ガスや燃料ガスが外部に直接漏洩しないようにしている。更に、不活性ガスに混入した酸化ガス（例えば酸素ガス）と燃料ガス（例えば水素ガス）の濃度が爆発限界に達しないように、電池収納タンク内に不活性ガスを補給して稀釈しながらこれらを外部に放出して安全を確保している、このような燃料電池発電装置は特開昭58-166669号公報に開示されている。

しかしこのような燃料電池発電装置は不活性ガスの消費量が多く不経済であるという問題があつた。

〔発明の目的〕

従つて本発明の目的は、不活性ガスの消費量を軽減して経済性の高い燃料電池発電装置を提供することにある。

〔発明の概要〕

マニホールド2c, 2dから配管3c, 3dとガス排出装置8a, 8bを介して排出される。新しい不活性ガスは、バルブ14、逆止弁15を介してリザーバタンク13に供給され、圧縮機16により昇圧した後にバルブ17により調圧して電池収納タンク4内に供給される。そして電池収納タンク4内の不活性ガスは、配管9からバルブ10、酸素除去装置11および燃料ガス除去装置12を経て前記リザーバタンク13に戻されて循環し、あるいはバルブ18から安全な場所に放出される。

制御装置6は、シーケンス制御によつて、電池起動時にはバルブ14を開いてリザーバタンク13に不活性ガスを供給し、停止時にはバルブ18を開いて不活性ガスを放出する。更にこの制御装置6はマニホールド2a～2dおよび電池収納タンク4内のガス圧を圧力伝送管5a～5eを介して取込んでこれを検出し、ガス供給装置7a, 7bおよびガス排出装置8a, 8b内のバルブの開度ならびにバルブ10, 14の開度を調節して電池運転に必要なガス圧およびガス流量制御を行つ。

この目的を達成するため、本発明は、燃料電池を収納する電池収納タンク内に不活性ガスを管理する不活性ガス管理手段に、電池収納タンク内の不活性ガスを循環する循環通路と、この循環通路の途中に配置されて不活性ガスに混入した燃料ガスおよび/または酸化ガスを除去する混入ガス除去手段を設け、不活性ガス中への混入ガスを除去することによつて不活性ガスを再使用するようにし、以つて不活性ガスの消費量を軽減することを特徴とする。

〔発明の実施例〕

本発明の一実施例を第1図および第2図を参照して説明する。

燃料電池本体1の側面にはマニホールド2a～2dが設けられ、これらは電池収納タンク4内に収納される。酸化ガスとしての酸素を含む空気と燃料ガスとしての水素を主成分とするガスは、それぞれガス供給装置7a, 7bと配管3a, 3bを介してマニホールド2a, 2bに供給され、燃料電池本体1内を直交するように流れ、マニホー

ルド2c, 2dから配管3c, 3dとガス排出装置8a, 8bを介して排出される。新しい不活性ガスは、バルブ14、逆止弁15を介してリザーバタンク13に供給され、圧縮機16により昇圧した後にバルブ17により調圧して電池収納タンク4内に供給される。そして電池収納タンク4内の不活性ガスは、配管9からバルブ10、酸素除去装置11および燃料ガス除去装置12を経て前記リザーバタンク13に戻されて循環し、あるいはバルブ18から安全な場所に放出される。

第2図は酸素除去装置11の横断面図である。容器19内は通気性の樹脂製フィルタ21a, 21bで区画され、この区画された空間には反応材料として鉄粉20が封入されており、不活性ガスをこの鉄粉20の間を通過させることによりこの不活性ガス中に混入した酸素を鉄粉20と反応させて除去する構成である。反応材料としてはマグネシウム等のように酸化物を形成する他の材料を使用しても同様の効果を得ることができるが、使用材料によつては容器19の外側に加熱装置を設けてこれを加熱して反応を促進させる工夫をすること

特開昭61-203575(3)

が好ましい。

燃料ガス除去装置12も反応材料を変えることで同様にして構成することができる。反応材料としては活性炭系吸着剤、燃料ガスとして水素を使用する場合にはマグネシウム、チタン、希土類を主成分として鉄、コバルト、クロム等を添加した水素化物を使用する。そしてこれらの反応材料は酸素があると水素吸着効果が低下するので、燃料ガス除去装置12は不活性ガス循環通路における酸素除去装置11より後流に設置する。

第3図は本発明の他の実施例を示すもので、不活性ガス循環通路の酸素除去装置12とリザーベータンク13の間に酸素濃度検出器または燃料ガス検出器22と、バルブ23を設け、制御装置6によつて不活性ガス中の酸素や燃料ガス濃度を監視し、酸素除去装置11や燃料ガス除去装置12で対処できない程の漏洩混入に対しては、バルブ18を開き、バルブ23を開いて混入ガスを含む不活性ガスを器外へ放出し、バルブ14を開いて新しい不活性ガスを供給することにより希釈効果を高

めるようにしたものであり、安全性をより高める効果がある。

〔発明の効果〕

以上のように、本発明は電池収納タンク内の不活性ガスを循環させながら混入ガスを除去するようにしたので、不活性ガスの消費量が軽減し、従つて経済性の高い燃料電池発電装置が得られる。

図面の簡単な説明

図面は本発明の実施例を示すもので、第1図および第3図は配管図、第2図は酸素除去装置の概断面図である。

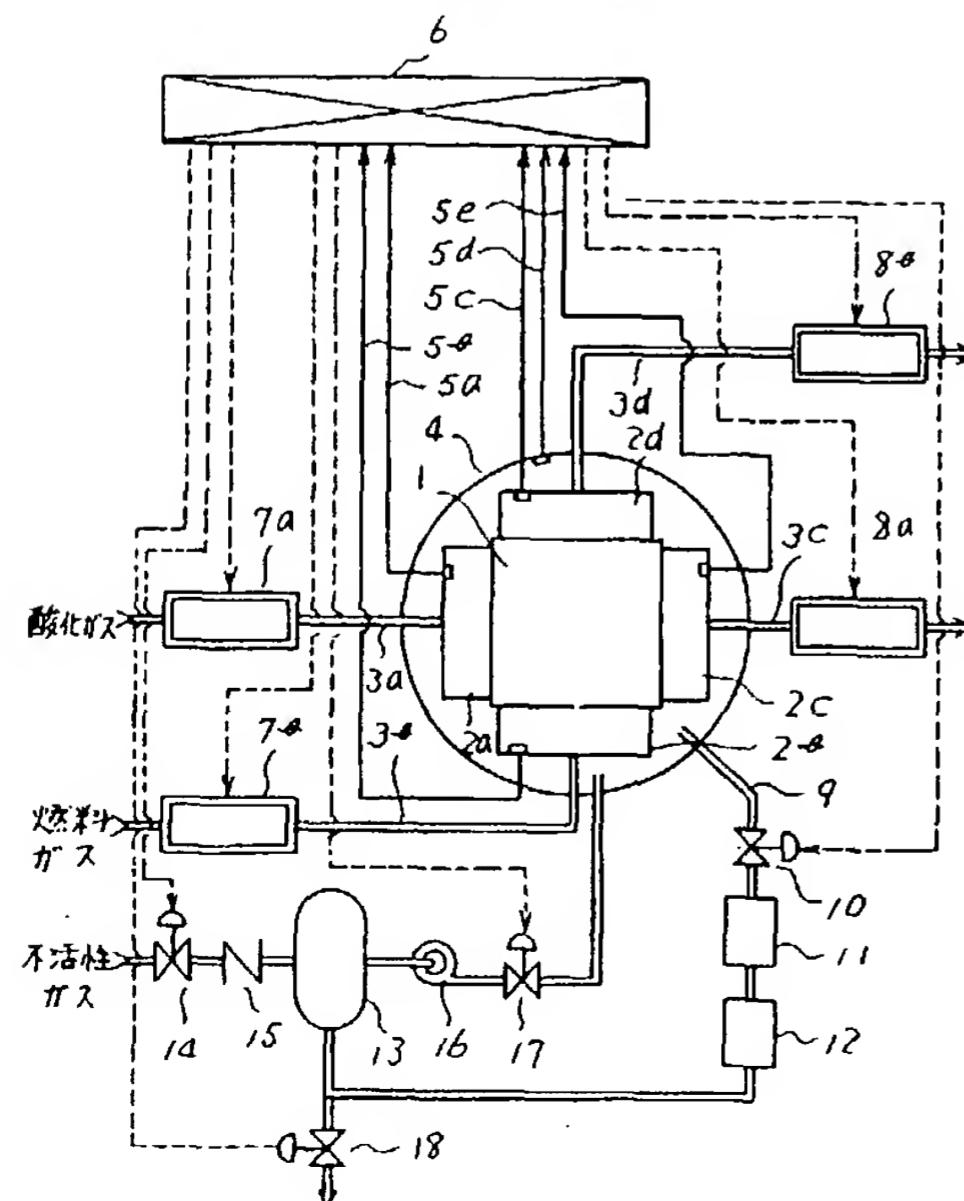
1…燃料電池本体、2a～2d…マニホールド、3a～3d…配管、4…電池収納タンク、6…制御装置、7a、7b…ガス供給装置、8a、8b…ガス排出装置、9…循環用の配管、11…酸素除去装置、12…燃料ガス除去装置。

代理人弁理士高橋勝夫

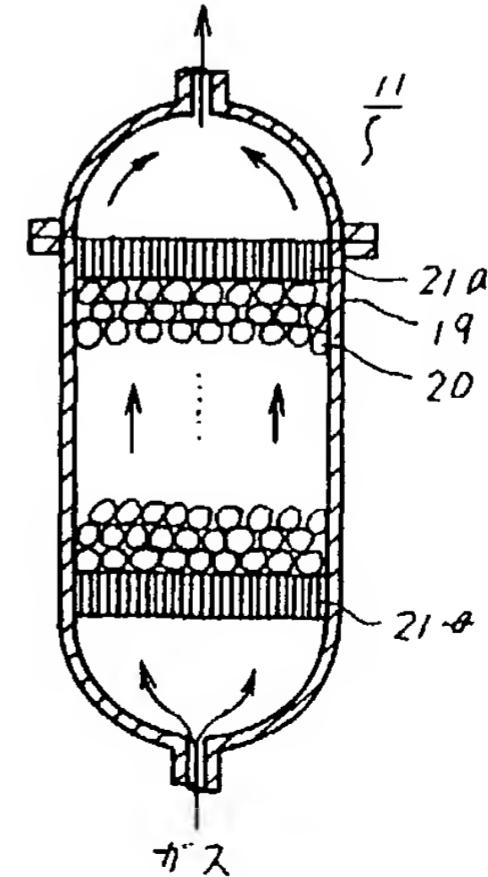
小川勝男

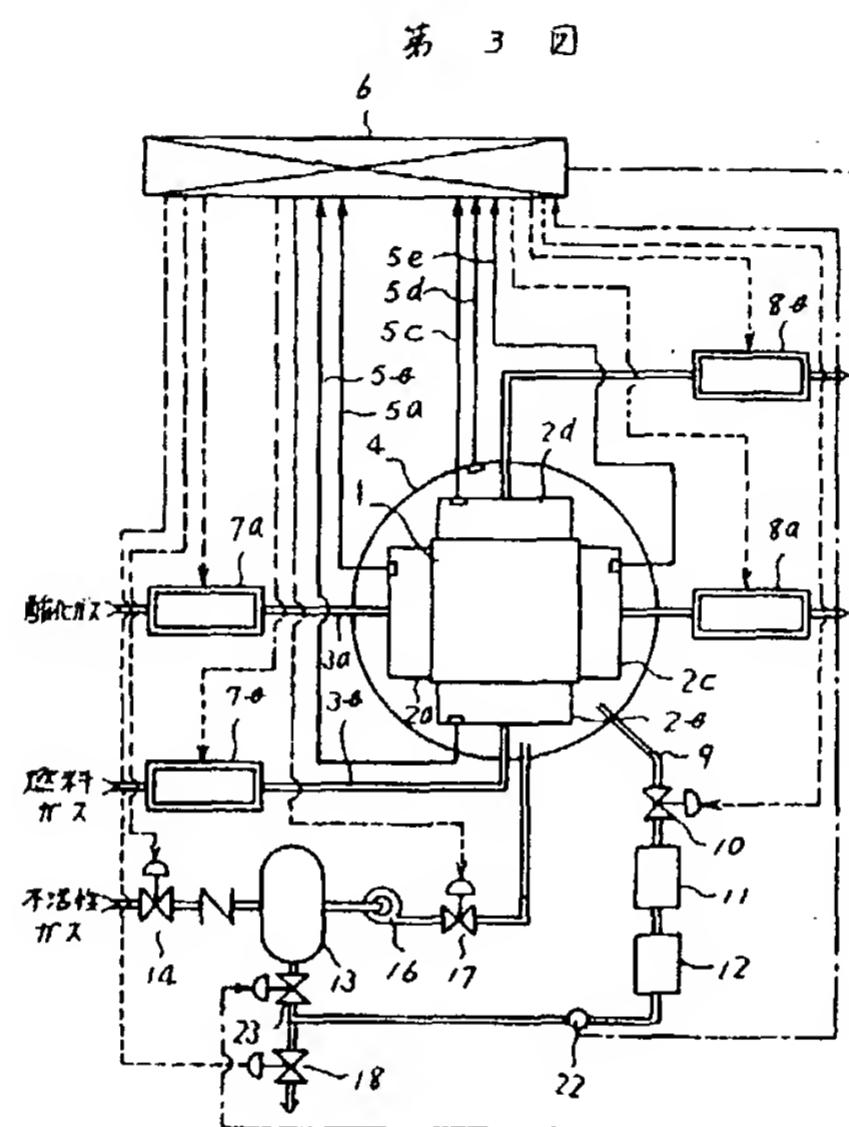


第1図



第2図





EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61110967
PUBLICATION DATE : 29-05-86

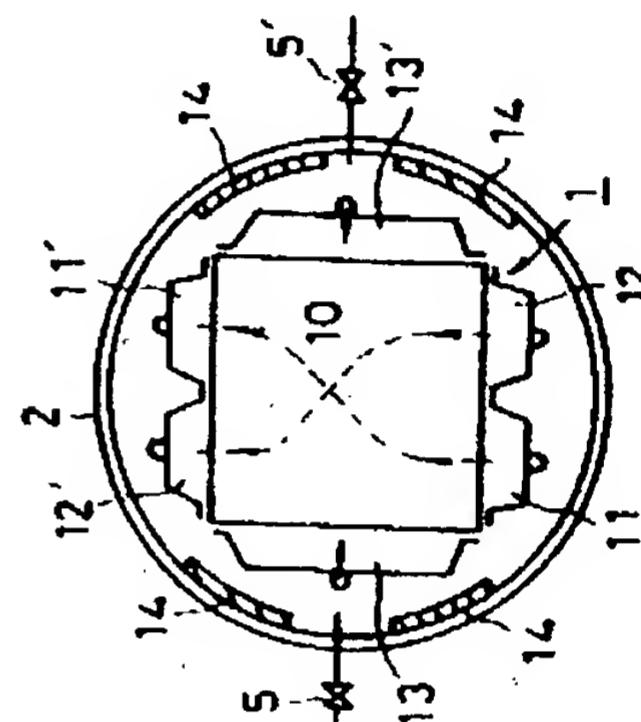
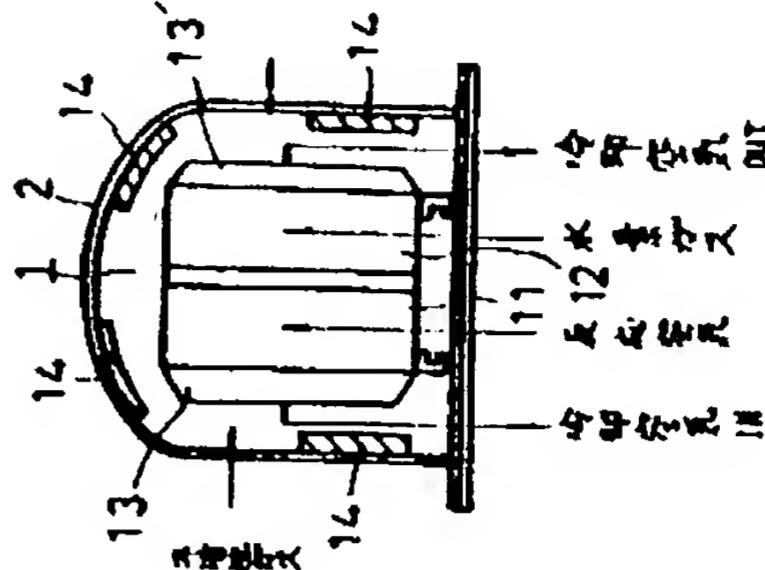
APPLICATION DATE : 06-11-84
APPLICATION NUMBER : 59233906

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : INOUE SHINYA;

INT.CL. : H01M 8/04

TITLE : PRESSURE TYPE FUEL CELL



ABSTRACT : PURPOSE: To treat so that reaction gas leaked from a cell may not accumulate while heightening efficiency of a pressure type system by setting up a white metal catalyzer inside a pressure container.

CONSTITUTION: In the captioned cell, where inert gas pressure inside a pressure container housing a cell is almost equalized to the pressure of each reaction gas to be supplied to the cell, a catalyzer 14 making hydrogen gas leaked from the manifold sealing part into the container 2 to react to air for producing water inside the pressure container 2. For instance, a catalyzer metal such as platinum-palladium is borne by carbon paper and a nickel or stainless steel net for being wrapped in a wire net in order to be fixed to the inside wall of the container 2. Thereby, each reaction gas leaked inside the pressure container is combined into water by an action of the catalyzer so as not to be in danger of accumulating leak gas inside the pressure container while being not required to let a large amount of inert gas into the pressure container so that it safies to seal inert gas into the pressure container or to let flow a small amount of inert gas.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-110967

⑬ Int. Cl. 4
H 01 M 8/04

識別記号 廳内整理番号
H-7623-5H

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 加圧式燃料電池

⑯ 特願 昭59-233906

⑰ 出願 昭59(1984)11月6日

⑮ 発明者	糸田 政男	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑯ 発明者	井出 正裕	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 発明者	西沢 信好	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発明者	井上 伸也	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 出願人	三洋電機株式会社	守口市京阪本通2丁目18番地	
⑳ 代理人	井理士 佐野 静夫		

明細書

1. 発明の名称 加圧式燃料電池

2. 特許請求の範囲

① 電池を収納した圧力容器内の不活性ガス圧と前記電池へ供給される各反応ガス(水素ガスと空気)圧とをほど等しくしたものにおいて、前記圧力容器内に、前記電池からリークした水素ガスと前記空気中の酸素ガスとを反応させる触媒を設置したことを特徴とする加圧式燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

(1) 産業上の利用分野

本発明は圧力容器内に電池を収納した加圧式燃料電池に関するものである。

(2) 従来の技術

燃料電池は高い圧力下で運転すると反応性が良くなり、常圧式に比して高い特性を得ることができるため、加圧式システムが開発されている。この場合圧力容器内に収納した電池には、各反応ガスが5気圧程度に加圧して供給されると共に、圧力容器内にはこれと同程度の圧力下でN₂もしく

はCO₂などの不活性ガスが充満される。

しかしながら各反応ガス(水素ガス及び空気)が電池スタックのマニホールドシール部等からリークすることはさけられず、これが圧力容器内に蓄積すると危険性が増大する。そのため従来圧力容器内に加圧下で不活性ガスを絶えず流してリークガスを容器外に送り出す方法や圧力容器内圧を電池への供給ガス圧より高くしマニホールドシール部からのリークを抑制する方法などが提案されている。

しかし前者の方法では、多量の不活性ガスを加圧してオーブン経路で流すため大容量のコンプレッサやプロセスを必要とし、システム全体の効率を損う。又後者の方法では圧力容器内の不活性ガスが電池スタック内にリークして各反応ガスに混入するため電池反応性を低下させると共に、負荷変動時一時的に電池側供給圧力が容器内圧より高くなつて容器内へ反応ガスがリークするなどいづれかの方法も問題があった。

(3) 発明が解決しようとする問題点

特開昭61-110967 (2)

この発明は圧力容器内に、電池よりリークした反応ガスが蓄積しないよう処理すると共に加圧式システムの効率化を図る点にある。

（イ）問題点を解決するための手段

この発明は圧力容器内に白金属触媒を設置したものである。

（ロ）作用

この発明によれば、マニホールドシール部などから圧力容器内にリークした各反応ガス（水素ガス及び空気）は触媒の働きにより結合して水となり、圧力容器内にリークガスが蓄積するおそれがないので、多量の不活性ガスを流す必要なく圧力容器内に不活性ガスを封入するか、わづかの不活性ガスを流すだけで充分となる。

（ハ）実施例

第1図は圧力容器内に収納した電池の各ガス経路を模式的に示す図、第2図及び第3図は本発明による加圧式燃料電池の横断面図及び縦断面図である。

第1図の模式図で電池(1)の負極及び正極には夫

レレスチール網に白金・パラジウムなどの触媒金属を担持させたものを金網などに包んで容器(2)の内壁に固定した場合である。

反応するガスは、リークした空気中の O_2 ガスと H_2 ガスであって不純物がないため、触媒(4)は半永久的に使用可能である。又触媒下での反応は H_2 ガス2モルと O_2 ガス1モルの割合で行はれるが、リークガス量が $O_2 > H_2$ の場合 H_2 ガス全部が消費され O_2 ガスが残るが、圧力容器(2)内は不活性ガスと O_2 （空気）となり、一方 $H_2 > O_2$ の場合消費されない H_2 ガスが残るが、圧力容器(2)内は不活性ガスと H_2 ガスとなり、いづれも H_2 ガスと O_2 ガスが混在することがないので危険性はない。生成した水は容器内が $160^{\circ}C$ 以上であるため水蒸気となり、適宜バルブ(5)(5')を開放して不活性ガスと共に容器(2)外に排出するか、又はバルブ(5)(5')をわづかに開放して絶えず流れている微量の不活性ガスと共に排出すればよい。

（イ）効果

本発明によれば、マニホールドシール部などから

々水素ガス及び空気が加圧下で供給され、正負極から排出された高温各排出ガスは例えば改質器バーナー（図示せず）で燃焼される。圧力容器(2)内は不活性ガス雰囲気となるよう加圧ガスが供給される。これら各反応ガス及び不活性ガスは各系統の圧力調整が必要なので入口側出口側に夫々バルブ(3)(3')、(4)(4')及び(5)(5')を有する。又熱回収器(6)及びプロワ(7)を有する循環閉回路(8)には加圧空気が循環して電池を冷却する。この閉回路(8)内の加圧空気量はバルブ(9)(9')により調整される。

電池(1)は電池スタック(10)の一対向面に反応空気用マニホールド(11)(11')と水素ガス用マニホールド(12)(12')とを並設し、且他対向面に冷却空気用マニホールド(13)(13')を取付けて構成される。これら各マニホールドの入口管及び出口管は第3図のように圧力容器(2)の底盤を気密的に貫通して外部へ導出されている。

圧力容器(2)の内には、マニホールドのシール部より容器(2)内にリークした水素ガスと空気とを反応させて水とする触媒(4)が設置される。図示実施例ではカーボンペーパーやニッケルもしくはステン

圧力容器内にリークした水素ガスと空気（反応ガス・冷却ガス）中の酸素ガスは、圧力容器内に設置した触媒の働きにより消費されるので、圧力容器内に水素ガスと酸素ガスが混在して蓄積されることなく、安全性が向上する。従って又圧力容器内に加圧された不活性ガスを多量に流しつづける必要なく、その分だけコンプレッサやプロワの容量及び不活性ガス流量を低減することが可能となり、加圧式燃料電池の効率改善にも貢献するものである。

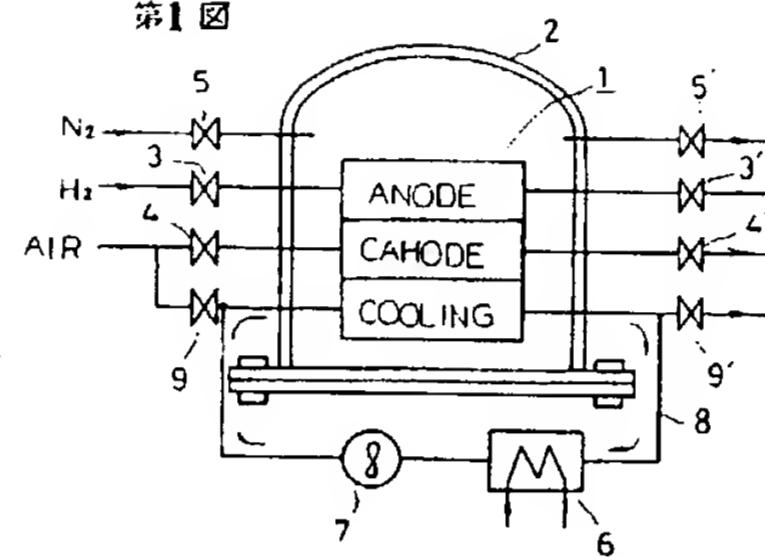
4. 図面の簡単な説明

第1図は加圧式燃料電池の各ガス経路を示す模式図、第2図及び第3図は本発明による加圧式燃料電池の横断面図、及び縦断正面図を夫々示す。

(1)……電池、(2)……圧力容器、(10)……電池スタック、(11)(11')……反応空気用マニホールド、(12)(12')……水素ガス用マニホールド、(13)(13')……冷却空気用マニホールド、(4)……触媒。

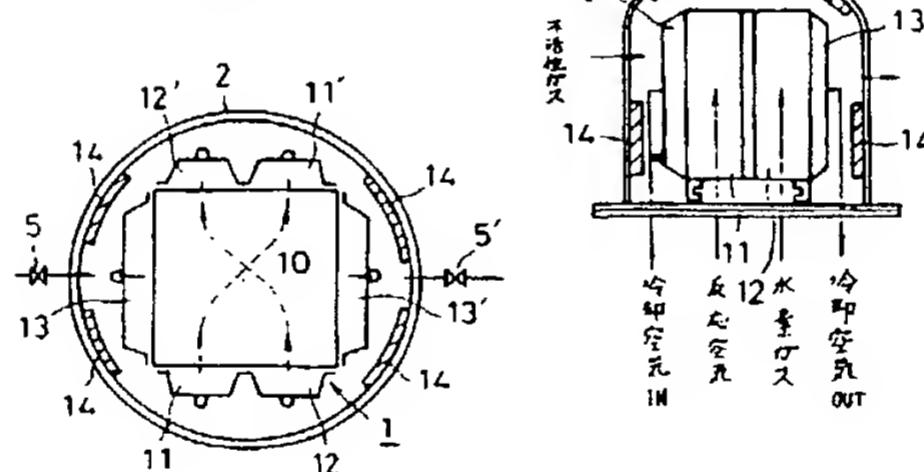
特開昭61-110967 (3)

第1圖



第3図

第2 図



EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 59209279
PUBLICATION DATE : 27-11-84

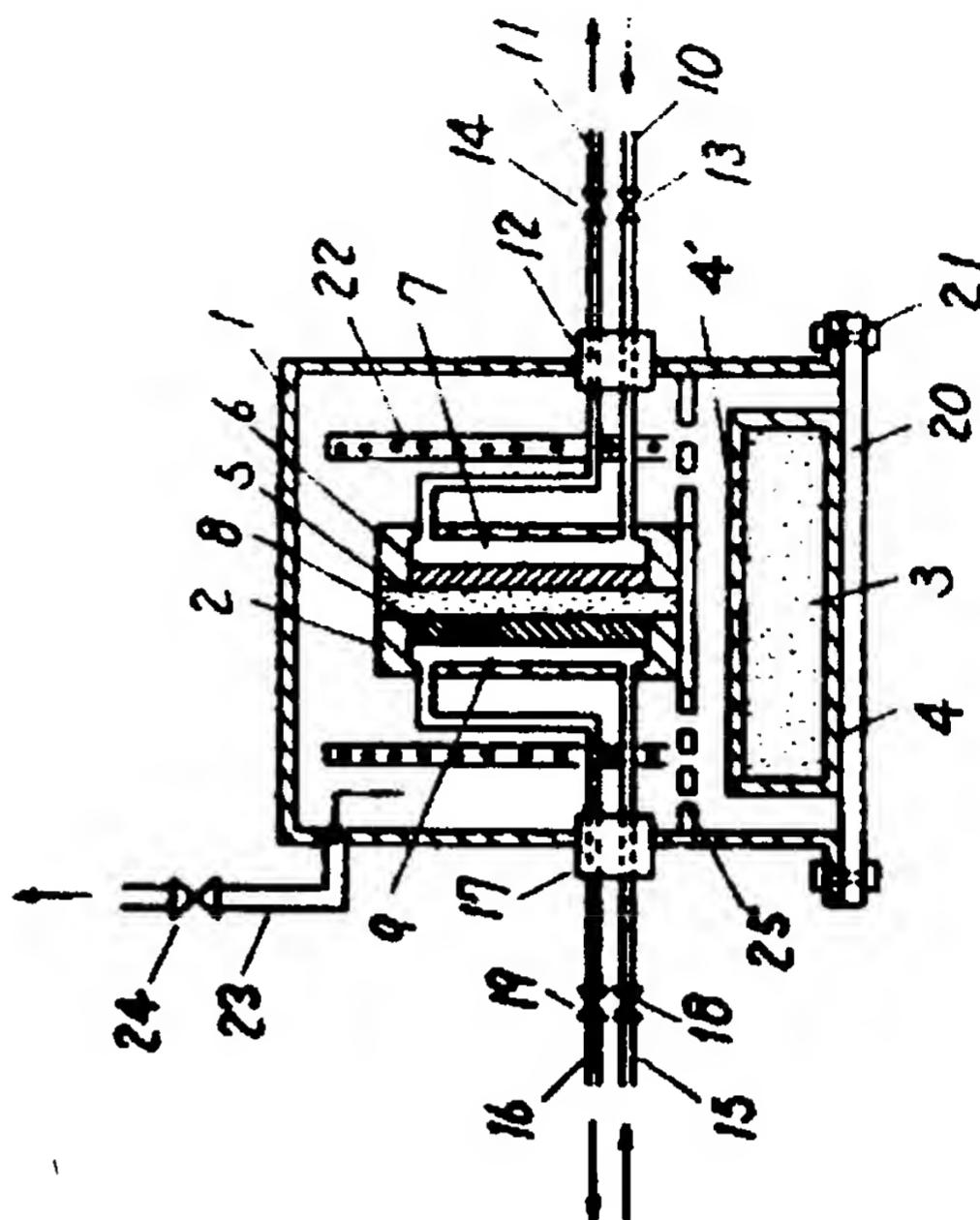
APPLICATION DATE : 13-05-83
APPLICATION NUMBER : 58084404

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : HOSOI AKIHIRO;

INT.CL. : H01M 8/14

TITLE : MOLTEN SALT FUEL CELL



ABSTRACT : PURPOSE: To keep an atmosphere of a gas chamber dry with a moisture absorber when a cell is stopped and regenerating the absorber with heat generated in the cell by arranging a dryer containing moisture absorber and a fuel cell main body in a sealable container.

CONSTITUTION: A fuel cell main body 2 and a dryer 4 containing moisture absorber 3 are arranged in a sealable and pressure resistant container 1. Temperature of a fuel cell 2 is raised with a supporting power source 22, and power generation is initiated at 500~650°C by combining with heat generation of the fuel cell 2. When power generation is stopped, each of valves 13, 14, 18, 19, and 24 is directly closed, or after replacing hydrogen gas with an inactive gas, each of valves is closed. When temperature in a container falls near room temperature, moisture contained in air in the container is absorbed in the moisture absorber 3 in the dryer, and moisture in the container is decreased with time elapsed. The moisture absorbed in the absorber is exhaust from an exhausting pipe 23 with heat in power generation.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59—209279

⑫ Int. Cl.³
H 01 M 8/14

識別記号

厅内整理番号
7268—5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 溶融塩燃料電池装置

⑮ 特 願 昭58—84404

⑯ 出 願 昭58(1983)5月13日

⑰ 発明者 柳原伸行

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑱ 発明者 新倉順二

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑲ 発明者 行天久朗

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑳ 発明者 細井昭宏

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

㉑ 出願人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

㉒ 代理人 弁理士 中尾敏男 外1名

明細書

1、発明の名称

溶融塩燃料電池装置

2、特許請求の範囲

還元性ガスを燃料とし、酸化性ガスを酸化剤として発電させる溶融塩燃料電池本体と水分吸着剤を内蔵した乾燥器とを密封可能な共通の容器内に配置させ、前記溶融塩燃料電池の発電を停止する時に前記水分吸着剤で前記燃料電池のガス室内部と前記容器内部の水分を吸収除去し、発電を再開した時の前記燃料電池の発熱や補助熱源による热量で水分吸着剤を再生することを特徴とする溶融燃料電池装置。

3、発明の詳細な説明

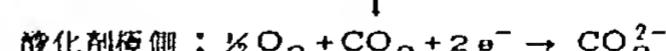
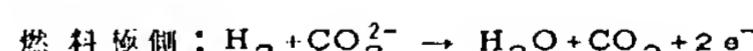
産業上の利用分野

本発明は水素・一酸化炭素などを燃料とし、酸素、空気、炭酸ガスなどを酸化剤として、溶融塩を電解質とする高温作動型燃料電池装置に関する。高温作動型燃料電池装置は高温下での化学反応速度が大きいことを利用して高電流密度を得ようと

したものである。

従来例の構成とその問題点

一般に、高温作動型燃料電池は電解質として高温下でもイオンの移動が可能である溶融塩、たとえば CO_3^{2-} の導電性を有する炭酸塩などが用いられている。そして燃料として水素、酸化剤として空気中の酸素と炭酸ガスの混合物を用いて、つきに示すよう反応を行わせる溶融塩燃料電池を構成する。



上記反応式から明らかのように燃料極側では水素が電解質の CO_3^{2-} と反応して消費され、反応生成物として水と炭酸ガスができる。一方酸化剤極側(以下空気極側とする)では酸素と炭酸ガスは電解質へ CO_3^{2-} の形になって消費される。ここで燃料極で生成した炭酸ガスは空気極に供給して消費されるので全体反応としては $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ となり、水素と酸素から水が生成する。電解質中で

は CO_3^{2-} イオンの移動のみであり、炭酸ガスは物質取扱上関与しないことになる。したがって、 CO_3^{2-} を有する電解質は通常の発電時、または停止時ににおいても変化しないことが重要である。

この種の燃料電池は溶融塩を電解質とし、この電解質を含有する保持体を両面より、空気極と燃料極ではさみ、空気極側のガス室に炭酸ガスと空気の混合ガスを、燃料極側のガス室に水素を各々供給される構成となっている。また両電極間より電気を取りやすくするために集電体が各々のガス室に設けられている。一方供給された空気と炭酸ガスの混合物は電気化学反応をした後系外に排出され、同じように水素は炭酸ガスと水となって排出される流路が設けられている。しかも常圧に近い圧力で発電する場合は特別な高圧容器は不要である。

性能向上を図る試みの一つとして、燃料電池本体を高圧容器内に配置し、やゝ高い圧力の雰囲気で発電することもある。

この様な構成で、しかも高い温度で発電する場

特開昭59-209279(2)

合は外部から供給する燃料や空気中に水分などが含有しても発電時は高溫状態になるため、水蒸気となって排出されるので電解質と反応することとなり、しかしながら、燃料電池の発電をメンテナンスなどの理由で停止する場合があり、この操作は実用上管理面で必要な事である。この時、燃料電池の温度が常温近くまで下がる以前に再発電して温度を上昇させる場合には大きな影響はないが、比較的長い間停止する場合には当然、常温まで温度が下がる。燃料電池の温度が下がると燃料電池本体のある周辺部の空気、または置換用ガス(不活性ガス)中に含まれている水分が電解質と反応して電解質(とくに炭酸塩)が潮解現象をひき起こし、変質してしまう。潮解した電解質は溶解状態となって一部電解質の保持体からクリープして電池外部に漏出し、短絡現象の原因にもなり、さらには電解質が減少して、電解質保持体の電気抵抗が大きくなり電池性能の低下にまで至る問題点があった。

発明の目的

本発明は上記問題点に鑑み、炭酸塩を電解質とする高溫作動形の溶融塩燃料電池装置の発電を停止させるとときに水分吸着剤を用いて乾燥したガス雰囲気中に保持するとともに、前記燃料電池の発熱を利用して前記水分吸着剤を再生することを目的とする。

発明の構成

本発明は、還元性ガス(H_2 , CO など)を燃料とし、酸化性ガス(O_2 , CO_2 , 空気など)を酸化剤として発電させる溶融塩燃料電池と水分吸着剤を内蔵した乾燥器とを密封可能な共通の容器内に配置させ、前記溶融塩燃料電池の発電を停止する時に前記水分吸着剤で前記燃料電池のガス室内部と前記容器内部の水分を吸収除去し、発電を再開した時の前記燃料電池の発熱や補助熱源などによる熱量で水分吸着剤を再生することを特徴とする溶融塩燃料電池装置である。さらに本発明は水分吸着剤として無機質多孔体材料、たとえば、ゼオライト、アルミナ、モレキュラーシップ、 Ca や Mg などの塩化物、酸化物などの中を通して置換用の

の不活性ガスなどを燃料電池のガス室、マニホールド(積層電池の共通ガス室)部に供給するように乾燥器を容器内に設けたことを特徴とする溶融塩燃料電池装置である。

実施例の説明

以下、本発明の詳細を図示の実施例によって説明する。本発明の溶融塩燃料電池装置を第1図及び第2図に示す。従来型と異なる点は発電停止時に乾燥したガスが供給出来るように、水分吸着剤を内蔵した乾燥器と燃料電池本体を密封可能な容器内に配置し、燃料電池の発熱量、補助熱源で水分吸着剤を再生する構成とした装置になっていることである。すなわち、燃料電池の発電と吸着剤の再生を同時に出来る。

すなわち、発電を停止した時の実施例を第1図に示すように、密封可能な耐圧容器1内に燃料電池本体2と水分吸着剤3を内蔵した乾燥器4からなることが基本構成であり、燃料電池本体2には、電解質保持体5をはさんで両側に空気極6を持つ空気室7と燃料極8を持つ燃料室9がある。

空気室 7 側には酸化剤を供給する入口側パイプ 10 と排出側パイプ 11 が継手 12 を通して連結されている。13 と 14 は入口側と出口側のバルブであり、酸化剤ガスの供給と停止操作をおこなうものである。燃料室側 9 には燃料を供給する入口側パイプ 15 と排出側パイプ 16 が継手 17 を通して連結されている。18 と 19 は入口側と出口側のバルブであり、燃料ガスの供給と停止操作をおこなうものである。装置全体を底板 20 でボルト 21 で締めて容器内を密閉状態に出来る。

まず補助電源用ヒータ 22 などを用いて燃料電池の温度を上昇させ、燃料電池自体の発熱量を合わせて温度 600~660°C で発電させた。発熱状態では、酸化剤供給・排出バルブ 13・14 および継手 12 は開いている。同様に燃料供給・排出バルブ 18・19 および継手 17 も開いている。容器内部の排気ガス出口 23 のバルブ 24 は内部の水分を含むガスを排出させるために開の状態である。

発電を停止した場合は、直接各バルブ 13, 14,

特開昭59-209279(3)

18, 19, 24) を閉じるか、又は不活性ガスを通して水素ガスと置換して各バルブ (13, 14, 18, 19, 24) を閉じる。容器内部の温度が常温近くまで低下して来るとき容器内の空気中に含有する水分が、乾燥器内の水分吸着剤 3 に吸収除去される。時間の経過と共に、容器内の水分が殆んど存在しなくなり、乾燥状態の雰囲気となる。この水分吸着剤 3 に吸収された水分は燃料電池の発電時の温度 (600~660°C) の熱懸念でもって水分を排出出口 23 より排出させて再生する。

水分の吸収と放出の通気性を容易にするために、燃料電池の架台 25 と乾燥器の一部に複数の孔を有する多孔板 4' を設けた。

さらにつきの実施例を第 2 図に示す。密封可能な耐圧容器 26 内に燃料電池本体 27 と無機多孔体からなる水分吸着剤 28, 29 を含む乾燥器 30, 31 が配置され、燃料電池の空気室に酸化剤を供給するバルブ 32 からガスの流れは 2 方に分かれ、一方は燃料電池発電時のガス供給用バルブ 33 と他方は燃料電池発電を停止した時に乾燥

ガスを燃料電池に供給するバルブ 34 で乾燥器 30 を通して乾燥ガス (空気、不活性ガス) 配管が設けられている。35 は排出ガス用のバルブである。同様に、燃料ガス室に水素を供給するバルブ 36 からガスの流れは 2 方に分かれ、一方は燃料電池発電時のガス供給用バルブ 37 と他方は燃料電池発電を停止した時に乾燥ガス (置換用ガス) を燃料電池に供給するバルブ 38 で、乾燥器 31 を通して乾燥ガス配管が設けられている。39 は排出ガス用のバルブである。燃料電池発電時、熱量が不足の場合や、起動熱源用に補助電源ヒータ 40 を用いる。水分吸着剤の再生時には、燃料電池の発電熱量を用いるが、吸着剤から放出して来る水分は排出バルブ 41, 42 を開放にして排出する。

この様にして、燃料電池内部の水分を除き、殆んど完全近くまで乾燥状態になると、各々のバルブを閉じて、保持しておく。

溶融塩燃料電池自体は公知の方法で試作した。空気極はリチウムを含むニッケルの複合酸化物の焼結体を、燃料極はニッケルの焼結多孔体を、電

解質は、炭酸カリウムの混合物 60 wt% に対しアルミニウムリチウム粉末 40 wt% の割合に混合し、温度 600°C でホットプレスして製作した。

無機質多孔体としてゼオライトを燃料電池 100 W 当り 300~600 g 程用いた。まず、燃料として水素ガス、酸化剤として炭酸ガスを含む空気を理論量の数倍を供給し、作動温度 660°C、電流密度 100 mA/cm² で 300 時間発電した後、発電を停止し、常温まで温度を低下させ、約 5 日間と 10 日間放置した後、再び所定の温度と電流密度で発電した時の性能を調べた。乾燥器を用いない従来例 A、容器内の水分を除いた本発明の第一の実施例 B、電池ガス室の水分を除いた本発明の第二の実施例 C の性能を次表に示す。

表

	6 日間放置	10 日間放置
従来型 A	30~40%	60% 以上
本願型 B	3~4%	3~4%
本願型 C	2~3%	2~3%

初期性能と比べて低下度合を百分率で表わした。

表より明らかのように、従来型は6日間放置で30~40%，10日間放置で60%以上の性能低下であるのに対して、本発明型の実施例ではAとBに多大差異はあるが、性能低下は数%程度であり、従来型と比べて10倍以上の性能向上となっている。実施例AとBを併用するとさらに性能の向上が期待できる。

従来例では、電解質保持体中の電解質がガス中の水分を吸収して潮解現象を起こし、外部に一部漏出しておらず、電解質の変質による抵抗の増大と考えられる。この現象は実験によって確認している。

発明の効果

以上の様に本発明によれば、溶融塩燃料電池装置はメンテナンスによる発電停止時でも性能の低下が殆んどなく、安定した性能を持続した上で、長寿命化がかかることができる。その上、燃料電池の発電と吸着剤の再生が同時に出来る。

4、図面の簡単な説明

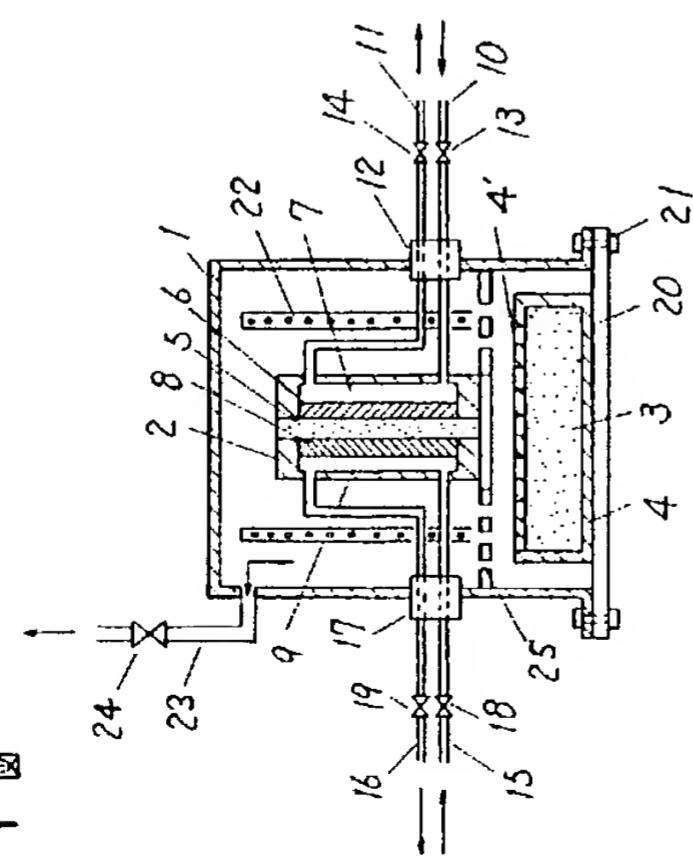
第1図は本発明の一実施例の溶融塩燃料電池装

特開昭59-209273(4)

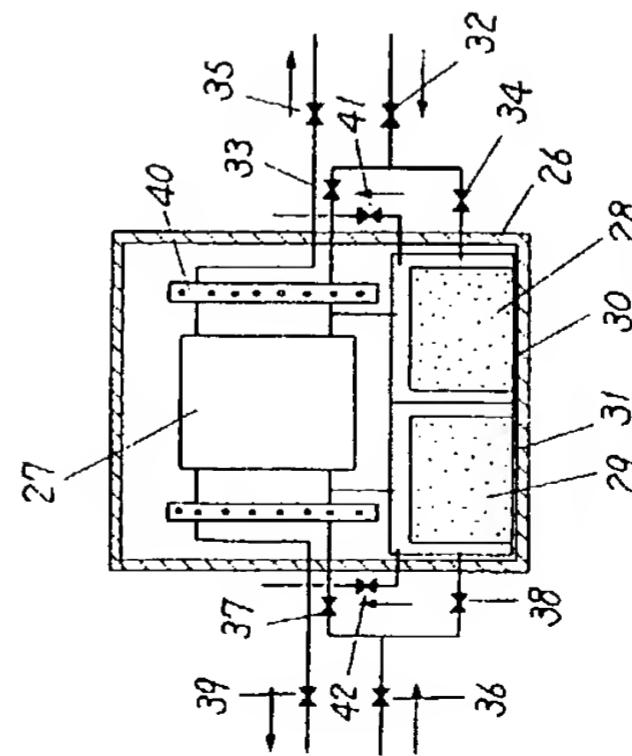
置の構成図、第2図は本発明の第2の実施例の溶融塩燃料電池装置の構成図である。

1……耐圧容器、2……電池本体、3……水分吸着剤、4……乾燥器、6……電解質保持体、7……空気室、9……燃料室、10……酸化剤供給用人口側パイプ、16……燃料供給用人口側パイプ、22……補助電源用ヒータ、25……架台、4'……多孔板。

代理人の氏名 弁理士 中尾敏男ほか1名



第1図



第2図